

## 明細書

## 非水電解質電池

## 技術分野

この発明は、非水電解質電池に関し、特に、正極活物質層に導電材が含有された非水電解質電池に関する。

## 背景技術

従来、高容量の非水電解質電池として、リチウム二次電池が知られている。このようなリチウム二次電池は、たとえば、特開平10-83818号公報に開示されている。この従来のリチウム二次電池では、正極活物質層の充填密度（正極活物質層の体積当りの質量（集電体の質量は除く））を高くすることによって、リチウム二次電池の高容量化を図っていた。具体的には、正極活物質層を構成する正極活物質として、真密度の高い層状岩塩型の材料を用いることによって、正極活物質層の体積当りの容量を高くしていた。また、従来では、正極活物質層に含有される導電材として、 $4 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm} \sim 7 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm}$ の比抵抗率を有する炭素を用いていた。

しかしながら、上記した従来の非水電解質電池としてのリチウム二次電池では、正極活物質層に含有される導電材としての炭素の真密度（ $2.2 \text{ g/cm}^3$ ）が低いので、正極活物質層の充填密度をより高くするのが困難であるという不都合があった。その結果、リチウム二次電池（非水電解質電池）の容量をより高くするのが困難であるという問題点があった。また、リチウム金属の溶解析出電位を基準電位（ $0 \text{ V vs. Li/Li}^+$ ）とした場合、基準電位に対して4 V以上になると、炭素を触媒とした非水電解質の分解や電解質のアニオン（陰イオン）が炭素にドーピングされるという不都合があった。すなわち、高電圧（4 V以上）下において、炭素と正極活物質および非水電解質とが化学反応することにより、リチウム二次電池（非水電解質電池）の容量が低下するという問題点があった。

## 発明の開示

この発明は、上記のような課題を解決するためになされたものであり、この発明の1つの目的は、導電材として炭素を用いた場合よりも、正極活物質層の体積当りの容量を高くすることが可能な非水電解質電池を提供することである。

上記目的を達成するために、この発明の第1の局面による非水電解質電池は、正極活物質層を含む正極と、負極活物質層を含む負極と、非水電解質と、正極活物質層に含有され、炭素以外のチッ化物、炭化物およびホウ化物からなるグループから選択される少なくとも1つの材料からなり、平均粒径が0.2  $\mu\text{m}$ 以上5  $\mu\text{m}$ 以下の正極活物質層中に分散し易い粒子を有する導電材とを備えている。

この第1の局面による非水電解質電池では、上記のように、正極活物質層に含有される導電材として、炭素以外のチッ化物、炭化物およびホウ化物からなるグループから選択される少なくとも1つの材料を用いることによって、導電材として炭素を用いた場合よりも、正極活物質層の充填密度（正極活物質層の体積当りの質量）を高くすることができる。この理由は、チッ化物、炭化物およびホウ化物からなるグループから選択される少なくとも1つの材料が、炭素よりも高い真密度を有するためである。これにより、正極活物質層の体積当りの容量を高くすることができる。この場合、導電材としてのチッ化物、炭化物およびホウ化物からなるグループから選択される少なくとも1つの材料の粒子の平均粒径を、0.2  $\mu\text{m}$ 以上5  $\mu\text{m}$ 以下にすることによって、チッ化物、炭化物およびホウ化物からなるグループから選択される少なくとも1つの材料の粒子の分散性が向上するので、正極活物質層中に含有される導電材の分散性を向上させることができる。これにより、良好な導電性を確保することができる。また、導電材としてのチッ化物、炭化物およびホウ化物からなるグループから選択される少なくとも1つの材料は、炭素と比べて、高電圧（4 V以上）下において、非水電解質および正極活物質層を構成する正極活物質との化学反応が生じ難い材料であるので、導電材の化学反応に起因する容量の低下を抑制することができる。このように、導電材として、炭素以外のチッ化物、炭化物およびホウ化物からなるグループから選択される少なくとも1つの材料を用いるとともに、その選択された材料の粒子の平均粒径を、0.2  $\mu\text{m}$ 以上5  $\mu\text{m}$ 以下にすることによって、正極活物質層の導電

性の低下および導電材の化学反応に起因する容量の低下を抑制しながら、非水電解質電池の容量を高くすることができる。なお、炭素の導電性に近い導電性を有するチッ化物、炭化物およびホウ化物からなるグループから選択される少なくとも1つの材料を導電材として用いた場合には、より良好な導電性を確保することができる。

上記第1の局面による非水電解質電池において、正極活物質層を構成する正極活物質は、層状岩塩型構造を有することが好ましい。このように構成すれば、層状岩塩型構造を有する正極活物質は、スピネル型構造を有する正極活物質よりも真密度が高いため、容易に、正極活物質層の充填密度を高くすることができる。

この場合、層状岩塩型構造を有する正極活物質は、コバルトおよびニッケルの少なくとも一方を含む材料により構成されていることが好ましい。たとえば、層状岩塩型のコバルト酸リチウムの真密度 ( $5 \text{ g/ml}$ ) や層状岩塩型のニッケル酸リチウムの真密度 ( $4.8 \text{ g/ml}$ ) は、スピネル型のマンガン酸リチウムの真密度 ( $4.3 \text{ g/ml}$ ) よりも高いので、層状岩塩型のコバルト酸リチウムや層状岩塩型のニッケル酸リチウムを、正極活物質層を構成する正極活物質として用いれば、容易に、正極活物質層の充填密度を高くすることができる。

上記第1の局面による非水電解質電池において、導電材は、金属チッ化物を含んでいてもよい。金属チッ化物の真密度 ( $3 \text{ g/ml} \sim 17 \text{ g/ml}$ ) は、炭素の真密度 ( $2.2 \text{ g/ml}$ ) よりも高いので、金属チッ化物を導電材として用いれば、容易に、正極活物質層の充填密度を高くすることができる。この場合、炭素の比抵抗率 ( $4 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm} \sim 7 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm}$ ) に近い比抵抗率を有する金属チッ化物を導電材として用いれば、容易に、良好な導電性を確保することができる。

この場合、金属チッ化物は、チッ化ジルコニウム ( $\text{ZrN}$  または  $\text{Zr}_3\text{N}_2$ ) を含むことが好ましい。チッ化ジルコニウムは、 $7 \text{ g/ml}$  の真密度と、 $1.36 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm}$  の比抵抗率とを有するので、チッ化ジルコニウムを導電材として用いれば、容易に、良好な導電性を確保しながら、正極活物質層の充填密度を高くすることができる。

この場合、導電材を構成するチッ化ジルコニウムは、1%以上20%以下の含

有率で正極活物質層中に含有されていることが好ましい。このように構成すれば、正極活物質層を構成する正極活物質の割合が減少することに起因する正極活物質層の体積当りの容量低下を抑制することができる。

上記第1の局面による非水電解質電池において、導電材は、金属炭化物を含んでいてもよい。金属炭化物の真密度（ $3\text{ g/ml} \sim 17\text{ g/ml}$ ）は、炭素の真密度（ $2.2\text{ g/ml}$ ）よりも高いので、金属炭化物を導電材として用いれば、容易に、正極活物質層の充填密度を高くすることができる。この場合、炭素の比抵抗率（ $4 \times 10^{-5}\text{ }\Omega\text{ cm} \sim 7 \times 10^{-5}\text{ }\Omega\text{ cm}$ ）に近い比抵抗率を有する金属炭化物を導電材として用いれば、容易に、良好な導電性を確保することができる。

上記金属炭化物からなる導電材を含む非水電解質電池において、金属炭化物は、炭化タングステンを含んでいてもよい。炭化タングstenは、炭素の真密度（ $2.2\text{ g/ml}$ ）よりも高い真密度（ $15.77\text{ g/ml}$ ）と、炭素の比抵抗率（ $4 \times 10^{-5}\text{ }\Omega\text{ cm} \sim 7 \times 10^{-5}\text{ }\Omega\text{ cm}$ ）に近い比抵抗率（ $8 \times 10^{-5}\text{ }\Omega\text{ cm}$ ）とを有するので、炭化タングstenを導電材として用いれば、容易に、良好な導電性を確保しながら、正極活物質層の充填密度を高くすることができる。

上記金属炭化物からなる導電材を含む非水電解質電池において、金属炭化物は、炭化タンタルを含んでいてもよい。炭化タンタルは、炭素の真密度（ $2.2\text{ g/ml}$ ）よりも高い真密度（ $14.4\text{ g/ml}$ ）と、炭素の比抵抗率（ $4 \times 10^{-5}\text{ }\Omega\text{ cm} \sim 7 \times 10^{-5}\text{ }\Omega\text{ cm}$ ）に近い比抵抗率（ $3 \times 10^{-5}\text{ }\Omega\text{ cm}$ ）とを有するので、炭化タンタルを導電材として用いれば、容易に、良好な導電性を確保しながら、正極活物質層の充填密度を高くすることができる。

上記金属炭化物からなる導電材を含む非水電解質電池において、金属炭化物は、炭化ジルコニウムを含んでいてもよい。炭化ジルコニウムは、炭素の真密度（ $2.2\text{ g/ml}$ ）よりも高い真密度（ $6.66\text{ g/ml}$ ）と、炭素の比抵抗率（ $4 \times 10^{-5}\text{ }\Omega\text{ cm} \sim 7 \times 10^{-5}\text{ }\Omega\text{ cm}$ ）に近い比抵抗率（ $7 \times 10^{-5}\text{ }\Omega\text{ cm}$ ）とを有するので、炭化ジルコニウムを導電材として用いれば、容易に、良好な導電性を確保しながら、正極活物質層の充填密度を高くすることができる。

上記第1の局面による非水電解質電池において、正極活物質層に含有され、フッ化ポリマーを含む結着材をさらに備えることが好ましい。フッ化ポリマーは、

結着材として用いられる材料のうちで比較的高い柔軟性を有するので、導電材としてチッ化物、炭化物およびホウ化物からなるグループから選択される少なくとも1つの材料を用いた正極活物質層の柔軟性を向上させることができる。これにより、導電材としてチッ化物、炭化物およびホウ化物からなるグループから選択される少なくとも1つの材料を用いた正極活物質層を含む正極の柔軟性を向上させることができるので、円筒型や角型の非水電解質電池を作製する場合に正極を曲げる際に、正極が割れるのを抑制することができる。なお、リチウム二次電池の正極としては、正極活物質層の充填密度を  $4.0 \text{ g/m}^3$  以上にするとともに、正極活物質層の厚みの1.2倍以上の曲率半径になるように正極を曲げたときに、正極に割れが発生しないことが好ましい。

この場合、フッ化ポリマーは、ポリフッ化ビニリデンを含むことが好ましい。ポリフッ化ビニリデンを正極活物質層に含有させれば、容易に、その正極活物質層の柔軟性を向上させることができる。

上記結着材がフッ化ポリマーを含む構成において、正極は、円筒型または角型に形成されていることが好ましい。このように構成すれば、円筒型や角型の非水電解質電池を作製する場合において、正極を曲げる際に、正極が割れるのを抑制することができる。

この発明の第2の局面による非水電解質電池は、正極活物質層を含む正極と、負極活物質層を含む負極と、非水電解質と、正極活物質層に含有され、炭化物からなる導電材とを備えている。

この第2の局面による非水電解質電池では、上記のように、正極活物質層に含有される導電材として炭化物を用いることによって、導電材として炭素を用いた場合よりも、正極活物質層の充填密度（正極活物質層の体積当りの質量）を高くすることができる。この理由は、炭化物が炭素よりも高い真密度を有するためである。これにより、正極活物質層の体積当りの容量を高くすることができる。また、導電材としての炭化物は、炭素と比べて、高電圧（4 V以上）下において、非水電解質および正極活物質層を構成する正極活物質との化学反応が生じ難い材料であるので、導電材の化学反応に起因する容量の低下を抑制することができる。このように、導電材として炭化物を用いることによって、導電材の化学反応に起

因する容量の低下を抑制しながら、非水電解質電池の容量を高くすることができる。なお、炭素の導電性に近い導電性を有する炭化物を導電材として用いた場合には、良好な導電性を確保することができる。

上記第2の局面による非水電解質電池において、正極活物質層に含有され、フッ化ポリマーを含む結着材をさらに備えることが好ましい。フッ化ポリマーは、結着材として用いられる材料のうちで比較的高い柔軟性を有するので、導電材としてチッ化物、炭化物およびホウ化物からなるグループから選択される少なくとも1つの材料を用いた正極活物質層の柔軟性を向上させることができる。これにより、導電材としてチッ化物、炭化物およびホウ化物からなるグループから選択される少なくとも1つの材料を用いた正極活物質層を含む正極の柔軟性を向上させることができるので、円筒型や角型の非水電解質電池を作製する場合に正極を曲げる際に、正極が割れるのを抑制することができる。なお、リチウム二次電池の正極としては、正極活物質層の充填密度を $4.0 \text{ g/ml}$ 以上にするとともに、正極活物質層の厚みの1.2倍以上の曲率半径になるように正極を曲げたときに、正極に割れが発生しないことが好ましい。

この場合、フッ化ポリマーは、ポリフッ化ビニリデンを含むことが好ましい。ポリフッ化ビニリデンを正極活物質層に含有させれば、容易に、その正極活物質層の柔軟性を向上させることができる。

上記結着材がフッ化ポリマーを含む構成において、正極は、円筒型または角型に形成されていることが好ましい。このように構成すれば、円筒型や角型の非水電解質電池を作製する場合において、正極を曲げる際に、正極が割れるのを抑制することができる。

#### 図面の簡単な説明

図1は、実施例1で用いた導電材としてのチッ化ジルコニウムの粒度分布を示したグラフである。

図2は、実施例1で用いた導電材としてのチッ化ジルコニウムのSEM写真である。

図3は、比較例1で用いた導電材としてのチッ化ジルコニウムの粒度分布を示

したグラフである。

図4は、比較例1で用いた導電材としてのチッ化ジルコニウムのSEM写真である。

図5は、実施例1、比較例1および比較例2によるリチウム二次電池（非水電解質電池）の正極の特性を調べるために作製した試験セルを示した斜視図である。

図6は、実施例1に対応する試験セルについて行った充放電試験の結果を示したグラフである。

図7は、比較例1に対応する試験セルについて行った充放電試験の結果を示したグラフである。

図8は、比較例2に対応する試験セルについて行った充放電試験の結果を示したグラフである。

図9は、チッ化ジルコニウムの平均粒径と容量との関係を示したグラフである。

図10は、導電材の含有量と容量との関係を示したグラフである。

図11は、実施例2で用いた導電材としての炭化タングステンの粒度分布を示したグラフである。

図12は、実施例2で用いた導電材としての炭化タングステンのSEM写真である。

図13は、実施例4で用いた導電材としての炭化タンタルの粒度分布を示したグラフである。

図14は、実施例4で用いた導電材としての炭化タンタルのSEM写真である。

図15は、実施例5で用いた導電材としての炭化ジルコニウムの粒度分布を示したグラフである。

図16は、実施例5で用いた導電材としての炭化ジルコニウムのSEM写真である。

図17は、実施例2に対応する試験セルについて行った充放電試験の結果を示したグラフである。

図18は、実施例3に対応する試験セルについて行った充放電試験の結果を示したグラフである。

図19は、実施例4に対応する試験セルについて行った充放電試験の結果を示

したグラフである。

図 20 は、実施例 5 に対応する試験セルについて行った充放電試験の結果を示したグラフである。

図 21～図 24 は、実施例 6 によるリチウム二次電池の正極を円柱部材に巻き付ける際の状態を示した写真である。

図 25～図 28 は、実施例 7 によるリチウム二次電池の正極を円柱部材に巻き付ける際の状態を示した写真である。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施例を具体的に説明する。

##### (実施例 1)

##### [正極の作製]

この実施例 1 では、正極活物質層を構成する正極活物質、導電材および結着材として、それぞれ、コバルト酸リチウム ( $\text{LiCoO}_2$ )、チッ化ジルコニウム ( $\text{ZrN}$  または  $\text{Zr}_3\text{N}_2$ ) およびポリフッ化ビニリデン ( $\text{PVdF}$ ) を用いた。なお、正極活物質としてのコバルト酸リチウムは、層状岩塩型構造を有するとともに、 $5\text{ g/ml}$  の真密度を有している。また、導電材としてのチッ化ジルコニウムは、 $7\text{ g/ml}$  の真密度と、 $1.36 \times 10^{-5} \Omega\text{ cm}$  の比抵抗率とを有している。

ここで、実施例 1 では、平均粒径が  $0.2\text{ }\mu\text{m}$  以上  $5\text{ }\mu\text{m}$  以下の正極活物質層中に分散し易い粒子を有するチッ化ジルコニウムを導電材として用いた。この実施例 1 で用いた導電材としてのチッ化ジルコニウムの粒子の具体的な平均粒径を調べるために、粒度分布測定を行った。なお、粒度分布測定には、レーザ回折式粒度分布測定装置 (SALD-2000、島津製作所製) を用いた。なお、平均粒径とは、レーザ回折式粒度分布測定装置により測定したメディアン径である。

図 1 は、実施例 1 で用いた導電材としてのチッ化ジルコニウムの粒度分布を示したグラフであり、図 2 は、実施例 1 で用いた導電材としてのチッ化ジルコニウムの SEM (Scanning Electron Microscope: 走査型電子顕微鏡) 写真である。なお、図 1 の横軸には、粒子径 ( $\mu\text{m}$ ) がとられている。また、図 1 の左側の縦軸には、相対粒子量 (%) がとられており、曲線



グラフで示されている。また、図1の右側の縦軸には、頻度分布(%)がとられており、棒グラフで示されている。なお、相対粒子量とは、全体の粒子量に対して、所定の粒子径以下の粒子が占める割合である。また、頻度分布とは、粒子径の範囲を等間隔に分割し、全体の粒子量に対して、それぞれの粒子径範囲内に存在する粒子が占める割合である。また、図2中のモード径とは、被測定物中に最も多く存在する粒子の粒子径である。

図1を参照して、実施例1で用いた導電材としてのチッ化ジルコニウムの粒子の平均粒径(メディアン径)は、 $3.1\mu\text{m}$ であり、平均粒径が $0.2\mu\text{m}$ 以上 $5\mu\text{m}$ 以下であることが確認できた。また、モード径は、 $3.8\mu\text{m}$ であり、 $0.2\mu\text{m}$ 以上 $5\mu\text{m}$ 以下の粒子径を有する粒子が最も多く存在することが確認できた。

また、図2を参照して、実施例1で用いた導電材としてのチッ化ジルコニウムは、粒子が全体に渡って均一に分散していることが判明した。この結果から、チッ化ジルコニウムの平均粒径が $3.1\mu\text{m}$ であれば、粒子の分散性が向上すると考えられる。

そして、正極活物質としてのコバルト酸リチウム( $\text{LiCoO}_2$ )、導電材としてのチッ化ジルコニウム( $\text{ZrN}$ または $\text{Zr}_3\text{N}_2$ )および結着材としてのポリフッ化ビニリデン(PVdF)を、 $\text{LiCoO}_2:\text{ZrN}$ または $\text{Zr}_3\text{N}_2:\text{PVdF}$ の質量比が $87:10:3$ になるように混合した。次に、その混合物にN-メチル-2-ピロリドンを加えて正極活物質層としての正極合剤スラリーを調製した。最後に、集電体としてのアルミニウム箔上に、正極活物質層としての正極合剤スラリーを塗布した後、集電体および正極活物質層を $2\text{cm}$ 角の正方形に切り出すことによって、実施例1によるリチウム二次電池(非水電解質電池)の正極を作製した。なお、実施例1では、正極を構成する正極活物質層の充填密度(正極活物質層の体積当りの質量)は、 $4.49\text{g/ml}$ であった。なお、本発明における正極活物質層の充填密度は、集電体としてのアルミニウム箔を除いたものである。

(比較例1)

[正極の作製]

この比較例 1 では、上記実施例 1 と同様、正極活物質層を構成する正極活物質、導電材および結着材として、それぞれ、コバルト酸リチウム ( $\text{LiCoO}_2$ )、チッ化ジルコニウム ( $\text{ZrN}$  または  $\text{Zr}_3\text{N}_2$ ) およびポリフッ化ビニリデン ( $\text{PVdF}$ ) を用いた。ただし、比較例 1 では、平均粒径が  $5\text{ }\mu\text{m}$  よりも大きい粒子を有するチッ化ジルコニウムを導電材として用いた。この比較例 1 で用いた導電材としてのチッ化ジルコニウムの粒子の具体的な平均粒径を調べるために、上記実施例 1 と同様の粒度分布測定を行った。

図 3 を参照して、比較例 1 で用いた導電材としてのチッ化ジルコニウムの粒子の平均粒径は、 $7.4\text{ }\mu\text{m}$  であり、平均粒径が  $5\text{ }\mu\text{m}$  よりも大きいことが確認できた。また、モード径は、 $9.5\text{ }\mu\text{m}$  であり、 $5\text{ }\mu\text{m}$  よりも大きい粒子径を有する粒子が最も多く存在することが確認できた。

また、図 4 を参照して、比較例 1 で用いた導電材としてのチッ化ジルコニウムは、上記実施例 1 と異なり、粒子が均一には分散しておらず、粒子の分散性が低下していることが判明した。この結果から、チッ化ジルコニウムの平均粒径が  $7.4\text{ }\mu\text{m}$  であれば、粒子の分散性が低下すると考えられる。具体的には、微細粒子は、 $5\text{ }\mu\text{m}$  よりも大きい粒子径を有する粒子に凝集する。このため、平均粒径が  $3.1\text{ }\mu\text{m}$  である実施例 1 に比べて、平均粒径が  $7.4\text{ }\mu\text{m}$  である比較例 1 の方が、微細粒子の凝集が発生し易いと考えられる。したがって、比較例 1 では、微細粒子の分散性が低下するので、上記実施例 1 よりも粒子の分散性が低下すると考えられる。

そして、上記実施例 1 と同様、正極活物質としてのコバルト酸リチウム、導電材としてのチッ化ジルコニウムおよび結着材としてのポリフッ化ビニリデンを混合した後、 $\text{N}$ -メチル-2-ピロリドンを加えて正極活物質層としての正極合剤スラリーを調製した。最後に、集電体としてのアルミニウム箔上に、正極活物質層としての正極合剤スラリーを塗布した後、集電体および正極活物質層を  $2\text{ cm}$  角の正方形に切り出すことによって、比較例 1 によるリチウム二次電池（非水電解質電池）の正極を作製した。なお、比較例 1 では、正極を構成する正極活物質層の充填密度は、 $4.21\text{ g/ml}$  であった。

(比較例 2)

## 〔正極の作製〕

この比較例 2 では、正極活物質層を構成する正極活物質、導電材および結着材として、それぞれ、コバルト酸リチウム ( $\text{LiCoO}_2$ )、炭素 (C) およびポリフッ化ビニリデン (PVdF) を用いた。なお、導電材としての炭素は、 $2.2 \text{ g/ml}$  の真密度と、 $4 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm} \sim 7 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm}$  の比抵抗率とを有している。

そして、正極活物質としてのコバルト酸リチウム ( $\text{LiCoO}_2$ )、導電材としての炭素 (C) および結着材としてのポリフッ化ビニリデン (PVdF) を、 $\text{LiCoO}_2 : \text{C} : \text{PVdF}$  の質量比が 90 : 5 : 5 になるように混合した。次に、その混合物に N-メチル-2-ピロリドンを加えて正極活物質層としての正極合剤スラリーを調製した。最後に、集電体としてのアルミニウム箔上に、正極活物質層としての正極合剤スラリーを塗布した後、集電体および正極活物質層を  $2 \text{ cm}$  角の正方形に切り出すことによって、比較例 2 によるリチウム二次電池（非水電解質電池）の正極を作製した。なお、比較例 2 では、正極を構成する正極活物質層の充填密度は、 $3.70 \text{ g/ml}$  であった。

（実施例 1、比較例 1 および比較例 2 共通）

## 〔非水電解質の作製〕

エチレンカーボネート (EC) とジエチルカーボネート (DEC) とを 50 : 50 の体積比で混合した混合溶媒に、電解質（溶質）としての六フッ化リン酸リチウム ( $\text{LiPF}_6$ ) を 1 モル／リットル溶解することによって、リチウム二次電池（非水電解質電池）の非水電解質を作製した。

## 〔試験セルの作製〕

図 5 を参照して、試験セルの作製プロセスとしては、正極 1 と負極 2 とがセパレータ 3 を挟んで対向するように、正極 1 および負極 2 を容器 10 内に配置するとともに、参照極 4 も容器 10 内に配置した。そして、容器 10 内に非水電解質 5 を注入することによって、試験セルを作製した。なお、正極 1 としては、上記のようにして作製した正極を用いるとともに、負極 2 および参照極 3 としては、リチウム (Li) 金属を用いた。また、非水電解質 5 としては、上記のようにして作製した非水電解質を用いた。

## [充放電試験]

上記のようにして作製した実施例 1、比較例 1 および比較例 2 に対応するそれぞれの試験セルについて、充放電試験を行った。この充放電の条件は、1. 5 mA の定電流で 4. 3 V になるまで充電した後、1. 5 mA の定電流で 2. 75 V になるまで放電した。そして、放電後の容量を測定した。

図 6～図 8 は、それぞれ、実施例 1、比較例 1 および比較例 2 に対応するそれぞれの試験セルについて行った充放電試験の結果を示したグラフである。なお、図 6～図 8 中に示す容量 (mA h / m l) は、正極活物質層の体積当りの容量である。

図 6 および図 7 を参照して、平均粒径が 3. 1  $\mu$  m の粒子を有するチッ化ジルコニウムを導電材として用いた実施例 1 の方が、平均粒径が 7. 4  $\mu$  m の粒子を有するチッ化ジルコニウムを導電材として用いた比較例 1 よりも、放電後の容量が高くなることが判明した。具体的には、実施例 1 では、585 mA h / m l であったのに対し、比較例 1 では、468 mA h / m l であった。

この結果から、実施例 1 では、平均粒径が 3. 1  $\mu$  m の粒子を有するチッ化ジルコニウムを導電材として用いることによって、チッ化ジルコニウムの粒子の分散性が向上するので、正極活物質層に含有された導電材の分散性も向上すると考えられる。これにより、実施例 1 では、良好な導電性を確保することができたと考えられる。その一方、平均粒径が 7. 4  $\mu$  m の粒子を有するチッ化ジルコニウムを導電材として用いた比較例 1 では、チッ化ジルコニウムの粒子の分散性が低下するので、正極活物質層に含有された導電材の分散性も低下すると考えられる。これにより、正極活物質層の体積当りの導電材の粒子量が減少するので、十分な導電性を確保するのが困難になったと考えられる。

また、図 6 および図 8 を参照して、チッ化ジルコニウムを導電材として用いた実施例 1 の方が、炭素を導電材として用いた比較例 2 よりも、放電後の容量が高くなることが判明した。具体的には、実施例 1 では 585 mA h / m l であったのに対し、比較例 2 では 513 mA h / m l であった。

この結果から、真密度が炭素 (2. 2 g / m l) よりも高いチッ化ジルコニウム (7 g / m l) を導電材として用いることによって、正極活物質層の充填密度

が高くなるので、正極活物質層の体積当りの容量が高くなったと考えられる。また、導電材としてのチッ化ジルコニウムは、炭素と比べて、高電圧（4 V以上）下において、非水電解質（ $\text{LiPF}_6$ が溶解されたECとDECとの混合溶媒）および正極活物質（ $\text{LiCoO}_2$ ）との化学反応が生じ難い材料であるので、導電材の化学反応に起因する容量の低下が抑制されたと考えられる。

実施例1では、上記のように、導電材として、 $7 \text{ g/ml}$ の真密度を有するチッ化ジルコニウムを用いることによって、 $2.2 \text{ g/ml}$ の真密度を有する炭素を導電材として用いた場合よりも、正極活物質層の充填密度（正極活物質層の体積当りの質量）を高くすることができるので、正極活物質層の体積当りの容量を高くすることができる。この場合、実施例1では、導電材としてのチッ化ジルコニウムの粒子の平均粒径を、 $3.1 \mu\text{m}$ にすることによって、正極活物質層に含有される導電材の分散性を向上させることができるので、良好な導電性を確保することができる。さらに、チッ化ジルコニウムの比抵抗率（ $1.36 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm}$ ）は、炭素の比抵抗率（ $4 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm} \sim 7 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm}$ ）と近似しているため、チッ化ジルコニウムを導電材として用いることに起因して、導電性が低下することはない。また、導電材としてのチッ化ジルコニウムは、炭素と比べて、高電圧（4 V以上）下における化学反応が生じ難い材料であるので、導電材の化学反応に起因する容量の低下を抑制することができる。このように、導電材としてチッ化ジルコニウムを用いるとともに、そのチッ化ジルコニウムの粒子の平均粒径を $3.1 \mu\text{m}$ にすることによって、正極活物質層の導電性の低下および導電材の化学反応に起因する容量の低下を抑制しながら、リチウム二次電池（非水電解質電池）の容量を高くすることができる。

また、実施例1では、層状岩塩型のコバルト酸リチウムの真密度（ $5 \text{ g/ml}$ ）は、たとえば、スピネル型のマンガン酸リチウムの真密度（ $4.3 \text{ g/ml}$ ）よりも高いので、正極活物質として、層状岩塩型のコバルト酸リチウムを用いることによって、正極活物質層の充填密度を容易に高くすることができる。

次に、チッ化ジルコニウムを導電材として用いた場合において、チッ化ジルコニウムの平均粒径（ $7.4 \mu\text{m}$ 、 $6.6 \mu\text{m}$ 、 $5.0 \mu\text{m}$ 、 $3.1 \mu\text{m}$ および $2.3 \mu\text{m}$ ）の違いによる容量の変化について調べた。

図9は、チッ化ジルコニウムの平均粒径と容量との関係を示したグラフである。なお、図9中に示す容量は、正極活物質の質量（導電材および結着材を含まない正極活物質のみの質量）当りの容量である。図9を参照して、平均粒径が $5\mu\text{m}$ よりも大きくなると、容量が急激に低下することが判明した。その一方、平均粒径が $5\mu\text{m}$ 以下であれば、高い容量（ $145\text{mAh/g}$ 以上）を得ることができると判明した。

この結果から、導電材としてのチッ化ジルコニウムの平均粒径が $5\mu\text{m}$ 以下であれば、正極活物質層に含有された導電材が均一に分散されて分散性が向上するので、良好な導電性を確保することができたと考えられる。その一方、導電材としてのチッ化ジルコニウムの平均粒径が $5\mu\text{m}$ を超えると、導電材の分散が不均一になり、分散性が低下すると考えられるので、良好な導電性を確保するのが困難になったと考えられる。また、図示しないが、導電材としてのチッ化ジルコニウムの平均粒径が小さすぎると、正極活物質層に含有された導電材同士の接触面積が減少するので、十分な導電性を確保するのが困難になると考えられる。これにより、導電材としてのチッ化ジルコニウムの平均粒径は、 $0.2\mu\text{m}$ 以上 $5\mu\text{m}$ 以下が好ましいと考えられる。

次に、正極活物質層に含有された導電材（チッ化ジルコニウム、炭素）の含有率の違いによる容量の変化について調べた。

図10は、導電材の含有率と容量との関係を示したグラフである。なお、図10に示す容量とは、正極活物質層の体積（正極活物質層のみの体積）当りの容量である。図10を参照して、導電材としてチッ化ジルコニウムを用いた場合、導電材の含有率が20%よりも大きくなると、容量が小さくなることが判明した。その一方、導電材の含有率が20%以下になると、容量が $500\text{mAh/ml}$ 以上になることが判明した。特に、導電材の含有率が1%以上7%以下であれば、非常に高い容量（ $700\text{mAh/ml}$ 以上）を得ることができると判明した。また、導電材の含有率が1%以上10%以下の場合には、 $650\text{mAh/ml}$ 以上の容量を得ることができるとともに、導電材の含有率が1%以上15%以下の場合には、 $600\text{mAh/ml}$ 以上の容量を得ることができると判明した。

この結果から、導電材としてのチッ化ジルコニウムの含有率が20%よりも大

きくなると、正極活物質層に対する正極活物質の割合が減少するので、容量が低下すると考えられる。このため、導電材としてのチッ化ジルコニウムの含有率は、1%以上20%以下が好ましいと考えられる。なお、導電材としてのチッ化ジルコニウムの含有率が、1%以上10%以下、および、1%以上15%以下のいずれか一方であれば、比較的高い容量を得ることができるのでより好ましいと考えられる。さらに、導電材としてのチッ化ジルコニウムの含有率が1%以上7%以下であれば、非常に高い容量を得ることができるので最も好ましいと考えられる。

また、チッ化ジルコニウムと炭素とを比較して、含有率が同じであれば、真密度が炭素 ( $2.2 \text{ g/cm}^3$ ) よりも高いチッ化ジルコニウム ( $7 \text{ g/cm}^3$ ) を導電材として用いた方が、高い容量を得ることができることが確認できた。

#### (実施例2)

##### [正極の作製]

この実施例2では、正極活物質層を構成する正極活物質、導電材および結着材として、それぞれ、コバルト酸リチウム ( $\text{LiCoO}_2$ )、炭化タングステン (WC) およびポリフッ化ビニリデン (PVdF) を用いた。なお、導電材としての炭化タングstenは、 $15.77 \text{ g/cm}^3$  の真密度と、 $8 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm}$  の比抵抗率とを有している。

ここで、実施例2では、平均粒径が  $0.2 \mu\text{m}$  以上  $5 \mu\text{m}$  以下の正極活物質層中に分散し易い粒子を有する炭化タングstenを導電材として用いた。この実施例2で用いた導電材としての炭化タングstenの粒子の具体的な平均粒径を調べるために、上記実施例1と同様の粒度分布測定を行った。

図11を参照して、実施例2で用いた導電材としての炭化タングstenの粒子の平均粒径は、 $0.98 \mu\text{m}$  であり、平均粒径が  $0.2 \mu\text{m}$  以上  $5 \mu\text{m}$  以下であることが確認できた。また、モード径は、 $0.88 \mu\text{m}$  であり、 $0.2 \mu\text{m}$  以上  $5 \mu\text{m}$  以下の粒子径を有する粒子が最も多く存在することが確認できた。

また、図12を参照して、実施例2で用いた導電材としての炭化タングstenは、粒子が全体に渡って均一に分散していることが判明した。この結果から、炭化タングstenの平均粒径が  $0.98 \mu\text{m}$  であれば、粒子の分散性が向上すると考えられる。

そして、正極活物質としてのコバルト酸リチウム ( $\text{LiCoO}_2$ )、導電材としての炭化タングステン (WC) および結着材としてのポリフッ化ビニリデン (PVdF) を、 $\text{LiCoO}_2$  : WC : PVdF の質量比が 85 : 10 : 5 になるように混合した。次に、その混合物に N-メチル-2-ピロリドンを加えて正極活物質層としての正極合剤スラリーを調製した。最後に、集電体としてのアルミニウム箔上に、正極活物質層としての正極合剤スラリーを塗布した後、集電体および正極活物質層を 2 cm 角の正方形に切り出すことによって、実施例 2 によるリチウム二次電池 (非水電解質電池) の正極を作製した。なお、実施例 2 では、正極を構成する正極活物質層の充填密度は、 $4.29 \text{ g/ml}$  であった。

### (実施例 3)

#### [正極の作製]

この実施例 3 では、上記実施例 2 と同様、正極活物質層を構成する正極活物質、導電材および結着材として、それぞれ、コバルト酸リチウム ( $\text{LiCoO}_2$ )、炭化タングステン (WC) およびポリフッ化ビニリデン (PVdF) を用いた。また、実施例 3 では、上記実施例 2 と同様、平均粒径が  $0.2 \mu\text{m}$  以上  $5 \mu\text{m}$  以下 ( $0.98 \mu\text{m}$ ) の正極活物質層中に分散し易い粒子を有する炭化タングステンを導電材として用いた。

そして、正極活物質としてのコバルト酸リチウム ( $\text{LiCoO}_2$ )、導電材としての炭化タングステン (WC) および結着材としてのポリフッ化ビニリデン (PVdF) を、 $\text{LiCoO}_2$  : WC : PVdF の質量比が 90 : 5 : 5 になるように混合した。すなわち、この実施例 3 では、導電材としての炭化タングステンの含有率が、上記実施例 2 (10%) よりも低くなるように混合した。次に、その混合物に N-メチル-2-ピロリドンを加えて正極活物質層としての正極合剤スラリーを調製した。最後に、集電体としてのアルミニウム箔上に、正極活物質層としての正極合剤スラリーを塗布した後、集電体および正極活物質層を 2 cm 角の正方形に切り出すことによって、実施例 3 によるリチウム二次電池 (非水電解質電池) の正極を作製した。なお、実施例 3 では、正極を構成する正極活物質層の充填密度は、 $4.44 \text{ g/ml}$  であった。

### (実施例 4)



## [正極の作製]

この実施例 4 では、正極活物質層を構成する正極活物質、導電材および結着材として、それぞれ、コバルト酸リチウム ( $\text{LiCoO}_2$ )、炭化タンタル ( $\text{TaC}$ ) およびポリフッ化ビニリデン ( $\text{PVdF}$ ) を用いた。なお、導電材としての炭化タンタルは、 $14.4 \text{ g/ml}$  の真密度と、 $3 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm}$  の比抵抗率とを有している。

ここで、実施例 4 では、平均粒径が  $0.2 \mu\text{m}$  以上  $5 \mu\text{m}$  以下の正極活物質層中に分散し易い粒子を有する炭化タンタルを導電材として用いた。この実施例 4 で用いた導電材としての炭化タンタルの粒子の具体的な平均粒径を調べるために、上記実施例 1 と同様の粒度分布測定を行った。

図 13 を参照して、実施例 4 で用いた導電材としての炭化タンタルの粒子の平均粒径は、 $1.10 \mu\text{m}$  であり、平均粒径が  $0.2 \mu\text{m}$  以上  $5 \mu\text{m}$  以下であることが確認できた。また、モード径は、 $1.27 \mu\text{m}$  であり、 $0.2 \mu\text{m}$  以上  $5 \mu\text{m}$  以下の粒子径を有する粒子が最も多く存在することが確認できた。

また、図 14 を参照して、実施例 4 で用いた導電材としての炭化タンタルは、粒子が全体に渡って均一に分散していることが判明した。この結果から、炭化タンタルの平均粒径が  $1.10 \mu\text{m}$  であれば、粒子の分散性が向上すると考えられる。

そして、正極活物質としてのコバルト酸リチウム ( $\text{LiCoO}_2$ )、導電材としての炭化タンタル ( $\text{TaC}$ ) および結着材としてのポリフッ化ビニリデン ( $\text{PVdF}$ ) を、 $\text{LiCoO}_2 : \text{TaC} : \text{PVdF}$  の質量比が  $85 : 10 : 5$  になるように混合した。次に、その混合物に  $N$ -メチル-2-ピロリドンを加えて正極活物質層としての正極合剤スラリーを調製した。最後に、集電体としてのアルミニウム箔上に、正極活物質層としての正極合剤スラリーを塗布した後、集電体および正極活物質層を  $2 \text{ cm}$  角の正方形に切り出すことによって、実施例 4 によるリチウム二次電池（非水電解質電池）の正極を作製した。なお、実施例 4 では、正極を構成する正極活物質層の充填密度は、 $4.60 \text{ g/ml}$  であった。

## (実施例 5)

## [正極の作製]

この実施例 5 では、正極活物質層を構成する正極活物質、導電材および結着材として、それぞれ、コバルト酸リチウム ( $\text{LiCoO}_2$ )、炭化ジルコニウム ( $\text{ZrC}$ ) およびポリフッ化ビニリデン ( $\text{PVdF}$ ) を用いた。なお、導電材としての炭化ジルコニウムは、 $6.66 \text{ g/ml}$  の真密度と、 $7 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm}$  の比抵抗率とを有している。

ここで、実施例 5 では、平均粒径が  $0.2 \mu\text{m}$  以上  $5 \mu\text{m}$  以下の正極活物質層中に分散し易い粒子を有する炭化ジルコニウムを導電材として用いた。この実施例 5 で用いた導電材としての炭化ジルコニウムの粒子の具体的な平均粒径を調べるために、上記実施例 1 と同様の粒度分布測定を行った。

図 15 を参照して、実施例 5 で用いた導電材としての炭化ジルコニウムの粒子の平均粒径は、 $2.90 \mu\text{m}$  であり、平均粒径が  $0.2 \mu\text{m}$  以上  $5 \mu\text{m}$  以下であることが確認できた。また、モード径は、 $3.81 \mu\text{m}$  であり、 $0.2 \mu\text{m}$  以上  $5 \mu\text{m}$  以下の粒子径を有する粒子が最も多く存在することが確認できた。

また、図 16 を参照して、実施例 5 で用いた導電材としての炭化ジルコニウムは、粒子が全体に渡って均一に分散していることが判明した。この結果から、炭化ジルコニウムの平均粒径が  $2.90 \mu\text{m}$  であれば、粒子の分散性が向上すると考えられる。

そして、正極活物質としてのコバルト酸リチウム ( $\text{LiCoO}_2$ )、導電材としての炭化ジルコニウム ( $\text{ZrC}$ ) および結着材としてのポリフッ化ビニリデン ( $\text{PVdF}$ ) を、 $\text{LiCoO}_2 : \text{ZrC} : \text{PVdF}$  の質量比が  $85 : 10 : 5$  になるように混合した。次に、その混合物に N-メチル-2-ピロリドンを加えて正極活物質層としての正極合剤スラリーを調製した。最後に、集電体としてのアルミニウム箔上に、正極活物質層としての正極合剤スラリーを塗布した後、集電体および正極活物質層を  $2 \text{ cm}$  角の正方形に切り出すことによって、実施例 5 によるリチウム二次電池（非水電解質電池）の正極を作製した。なお、実施例 5 では、正極を構成する正極活物質層の充填密度は、 $4.43 \text{ g/ml}$  であった。

（実施例 2 ～ 実施例 5 共通）

〔試験セルの作製〕

実施例 2 ～ 5 によるリチウム二次電池（非水電解質電池）の正極の特性を調べ

るために、図5に示した試験セルと同様の試験セルを作製した。ただし、正極1としては、上記のようにして作製した実施例2～5によるリチウム二次電池（非水電解質電池）の正極を用いた。

#### 〔充放電試験〕

上記のようにして作製した実施例2～5に対応するそれぞれの試験セルについて、上記実施例1、比較例1および比較例2と同様の条件で充放電試験を行った。すなわち、1. 5 mAの定電流で4. 3 Vになるまで充電した後、1. 5 mAの定電流で2. 75 Vになるまで放電した。そして、放電後の容量を測定した。

図17～図20は、それぞれ、実施例2～5に対応するそれぞれの試験セルについて行った充放電試験の結果を示したグラフである。なお、図17～図20中に示す容量（mA h / m l）は、正極活物質層の体積当りの容量である。

図8および図17～図20を参照して、炭化物（炭化タングステン、炭化タンタルおよび炭化ジルコニウム）を導電材として用いた実施例2～5の方が、炭素を導電材として用いた比較例2よりも、放電後の容量が高くなることが判明した。具体的には、導電材として炭化タングステンを用いた実施例2および3の放電後の容量は、それぞれ、575 mA h / m lおよび600 mA h / m lであった。また、導電材として炭化タンタルを用いた実施例4の放電後の容量は、609 mA h / m lであった。また、導電材として炭化ジルコニウムを用いた実施例5の放電後の容量は、588 mA h / m lであった。その一方、導電材として炭素を用いた比較例2の放電後の容量は、513 mA h / m lであった。

この結果から、真密度が炭素（2. 2 g / m l）よりも高い炭化物（炭化タングステン：15. 77 g / m l、炭化タンタル：14. 4 g / m lおよび炭化ジルコニウム：6. 66 g / m l）を導電材として用いることによって、正極活物質層の充填密度が高くなるので、正極活物質層の体積当りの容量が高くなったと考えられる。また、導電材としての炭化物（炭化タングステン、炭化タンタルおよび炭化ジルコニウム）は、炭素と比べて、高電圧（4 V以上）下において、非水電解質（ $\text{LiPF}_6$ が溶解されたECとDECとの混合溶媒）および正極活物質（ $\text{LiCoO}_2$ ）との化学反応が生じ難い材料であるので、導電材の化学反応に起因する容量の低下が抑制されたと考えられる。

また、平均粒径が $0.2\mu\text{m}$ 以上 $5\mu\text{m}$ 以下の粒子を有する炭化物（炭化タングステン： $0.98\mu\text{m}$ 、炭化タンタル： $1.10\mu\text{m}$ および炭化ジルコニウム： $2.90\mu\text{m}$ ）を導電材として用いることによって、炭化物の粒子の分散性が向上するので、正極活物質層に含有された導電材の分散性も向上すると考えられる。これにより、実施例2～5では、良好な導電性を確保することができたと考えられる。

実施例2～5では、上記のように、導電材として炭化物（炭化タングステン、炭化タンタルおよび炭化ジルコニウム）を用いるとともに、その炭化物の粒子の平均粒径を $0.2\mu\text{m}$ 以上 $5\mu\text{m}$ 以下（炭化タングステン： $0.98\mu\text{m}$ 、炭化タンタル： $1.10\mu\text{m}$ および炭化ジルコニウム： $2.90\mu\text{m}$ ）にすることによって、平均粒径が $0.2\mu\text{m}$ 以上 $5\mu\text{m}$ 以下の粒子を有する炭化物（炭化ジルコニウム： $3.1\mu\text{m}$ ）を用いた実施例1と同様、正極活物質層の導電性の低下および導電材の化学反応に起因する容量の低下を抑制しながら、リチウム二次電池（非水電解質電池）の容量を高くすることができる。また、導電材としての炭化タングステン、炭化タンタルおよび炭化ジルコニウムの比抵抗率は、それぞれ、 $8\times 10^{-5}\Omega\text{cm}$ 、 $3\times 10^{-5}\Omega\text{cm}$ および $7\times 10^{-5}\Omega\text{cm}$ であり、炭素の比抵抗率（ $4\times 10^{-5}\Omega\text{cm}\sim 7\times 10^{-5}\Omega\text{cm}$ ）と近似しているため、炭素を導電材として用いる場合に比べて、導電性が低下することがない。

また、実施例2～5では、正極活物質としてコバルト酸リチウムを用いることによって、コバルト酸リチウムは、比較的高い真密度（ $5\text{g}/\text{ml}$ ）を有するので、上記実施例1と同様、正極活物質層の充填密度を容易に高くすることができる。

次に、導電材としての炭化タングステンの含有率が10%である実施例2（図17参照）および炭化タングステンの含有率が5%である実施例3（図18参照）と、炭素を導電材として用いた比較例2（図8参照）とを比較して、実施例2および3の放電後の容量（ $575\text{mAh}/\text{ml}$ および $600\text{mAh}/\text{ml}$ ）は、共に、比較例2の放電後の容量（ $513\text{mAh}/\text{ml}$ ）よりも高くなることが判明した。この結果から、導電材として炭化タングステンを用いる場合には、炭化タングステンの含有率を少なくとも5%～10%の範囲内に設定するのが好ましい。

と考えられる。

次に、円筒型のリチウム二次電池を作製する際の正極の柔軟性を調べるために行った柔軟性実験について、実施例 6 および実施例 7 を用いて説明する。

(実施例 6)

[正極の作製]

この実施例 6 では、上記実施例 2 および 3 と同様、正極活物質層を構成する正極活物質、導電材および結着材として、それぞれ、コバルト酸リチウム ( $\text{LiCoO}_2$ )、炭化タングステン (WC) およびポリフッ化ビニリデン (PVdF) を用いた。また、実施例 6 では、上記実施例 2 および 3 と同様、平均粒径が  $0.2 \mu\text{m}$  以上  $5 \mu\text{m}$  以下 ( $0.98 \mu\text{m}$ ) の正極活物質層中に分散し易い粒子を有する炭化タングステンを導電材として用いた。

そして、正極活物質としてのコバルト酸リチウム ( $\text{LiCoO}_2$ )、導電材としての炭化タングステン (WC) および結着材としてのポリフッ化ビニリデン (PVdF) を、 $\text{LiCoO}_2 : \text{WC} : \text{PVdF}$  の質量比が  $92 : 5 : 3$  になるように混合した。この後、その混合物に N-メチル-2-ピロリドンを加えて正極活物質層としての正極合剤スラリーを調製した。

次に、 $20 \mu\text{m}$  の厚みを有する集電体としてのアルミニウム箔の表面および裏面の両面上に、正極活物質層としての正極合剤スラリーを塗布した。この際、正極合剤スラリーの塗布量が、アルミニウム箔の両面 (表面および裏面) で  $50 \text{ mg/cm}^2$  になるように塗布した。この場合のアルミニウム箔を除く正極合剤スラリー (正極活物質層) の厚みの合計は、 $125 \mu\text{m}$  であった。なお、実施例 6 では、正極活物質層の充填密度は、 $4.0 \text{ g/ml}$  であった。このようにして、実施例 6 によるリチウム二次電池の正極を作製した。

(実施例 7)

この実施例 7 では、上記実施例 6 と異なり、正極活物質層を構成する結着材として、ポリアクリロニトリル (PAN) を用いた。正極活物質層を構成する正極活物質および導電材としては、上記実施例 6 と同様、それぞれ、コバルト酸リチウム ( $\text{LiCoO}_2$ ) および炭化タングステン (WC) を用いた。また、実施例 7 では、上記実施例 6 と同様、平均粒径が  $0.2 \mu\text{m}$  以上  $5 \mu\text{m}$  以下 ( $0.98$

$\mu\text{m}$ ) の正極活物質層中に分散し易い粒子を有する炭化タングステンを導電材として用いた。

そして、正極活物質としてのコバルト酸リチウム ( $\text{LiCoO}_2$ )、導電材としての炭化タングステン (WC) および結着材としてのポリアクリロニトリル (PAN) を、 $\text{LiCoO}_2$  : WC : PAN の質量比が 92 : 5 : 3 になるように混合した。この後、その混合物に N-メチル-2-ピロリドンを加えて正極活物質層としての正極合剤スラリーを調製した。

次に、上記実施例 6 と同様、 $20\mu\text{m}$  の厚みを有する集電体としてのアルミニウム箔の表面および裏面の両面上に、アルミニウム箔の両面で塗布量が  $50\text{mg}/\text{cm}^2$  になるように、正極活物質層としての正極合剤スラリーを塗布した。この場合のアルミニウム箔を除く正極合剤スラリーの厚みの合計は、上記実施例 6 の正極合剤スラリーの厚みと同じ  $125\mu\text{m}$  であった。なお、実施例 7 では、正極活物質層の充填密度は、上記実施例 6 の正極活物質層の充填密度と同じ  $4.0\text{g}/\text{ml}$  であった。このようにして、実施例 7 によるリチウム二次電池の正極を作製した。

#### [正極の柔軟性実験]

上記のようにして作製した実施例 6 および 7 によるリチウム二次電池の正極について、柔軟性実験を行った。具体的な実験条件としては、円筒型のリチウム二次電池を形成する場合を想定して、異なる直径を有する複数種類の円柱部材の各々の外縁に沿って実施例 6 および 7 の正極を曲げたときの正極の割れの発生状況を調べた。なお、柔軟性実験に用いた円柱部材の直径は、 $2\text{mm}$ 、 $3\text{mm}$ 、 $5\text{mm}$ 、 $7\text{mm}$  および  $10\text{mm}$  の 5 種類である。また、実施例 6 では、 $10\text{mm}$  の直径を有する円柱部材での柔軟性実験を行わなかった。また、実施例 7 では、 $2\text{mm}$  の直径を有する円柱部材での柔軟性実験を行わなかった。この結果を以下の表 1 に示すとともに、各々の円柱部材に巻き付ける際の実施例 6 および 7 の正極の状態を図 21 ~ 図 28 に示す。なお、表 1 中の「○」は、正極に割れが発生しなかったことを示しており、「×」は、正極に割れが発生したことを示している。

表 1

円柱部材の直径 (mm)	正極の曲率半径 (mm)	正極活物質層の厚み(125 $\mu$ m)に対する曲率半径	実施例6	実施例7
2	1	8倍	×	—
3	1.5	12倍	○	×
5	2.5	20倍	○	×
7	3.5	28倍	○	×
10	5	40倍	—	○

上記表 1 を参照して、正極活物質層の導電材としてタングステンをを用いる場合において、結着材としてポリフッ化ビニリデンを用いた実施例 6 の正極の割れを抑制することが可能な正極の曲率半径の下限值（1.5 mm）は、結着材としてポリアクリロニトリルを用いた実施例 7 の正極の割れを抑制することが可能な正極の曲率半径の下限值（5 mm）よりも小さくなることが判明した。

具体的には、実施例 6 において、7 mm の直径を有する円柱部材に正極を巻き付けた場合（正極の曲率半径：3.5 mm（正極活物質層の厚みの 28 倍））、表 1 および図 2 1 に示すように、正極が割れるのを抑制することができた。また、実施例 6 において、5 mm の直径を有する円柱部材に正極を巻き付けた場合（正極の曲率半径：2.5 mm（正極活物質層の厚みの 20 倍））にも、表 1 および図 2 2 に示すように、正極が割れるのを抑制することができた。また、実施例 6 において、3 mm の直径を有する円柱部材に正極を巻き付けた場合（正極の曲率半径：1.5 mm（正極活物質層の厚みの 12 倍））にも、表 1 および図 2 3 に示すように、正極が割れるのを抑制することができた。その一方、実施例 6 において、2 mm の直径を有する円柱部材に正極を巻き付けた場合（正極の曲率半径：1 mm（正極活物質層の厚みの 8 倍））には、表 1 および図 2 4 に示すように、正極（正極活物質層）に割れが発生した。すなわち、導電材および結着材として、それぞれ、炭化タングステンおよびポリフッ化ビニリデンを用いた実施例 6 では、正極の曲率半径が 1.5 mm 以上であれば、正極が割れるのを抑制することができると判明した。

また、実施例 7 において、10 mm の直径を有する円柱部材に正極を巻き付けた場合（正極の曲率半径：5 mm（正極活物質層の厚みの 40 倍））、表 1 および

図 2 5 に示すように、正極が割れるのを抑制することができた。その一方、実施例 7 において、7 mm の直径を有する円柱部材に正極を巻き付けた場合（正極の曲率半径：3.5 mm（正極活物質層の厚みの 2.8 倍））には、表 1 および図 2 6 に示すように、正極に割れが発生した。また、実施例 7 において、5 mm の直径を有する円柱部材に正極を巻き付けた場合（正極の曲率半径：2.5 mm（正極活物質層の厚みの 2.0 倍））にも、表 1 および図 2 7 に示すように、正極に割れが発生した。また、実施例 7 において、3 mm の直径を有する円柱部材に正極を巻き付けた場合（正極の曲率半径：1.5 mm（正極活物質層の厚みの 1.2 倍））にも、表 1 および図 2 8 に示すように、正極に割れが発生した。すなわち、導電材および結着材として、それぞれ、炭化タングステンおよびポリアクリロニトリルを用いた実施例 7 の正極では、正極が割れるのを抑制するためには、正極の曲率半径が 5 mm 以上である必要があることが判明した。

これらの結果から、正極活物質層の導電材としてタングステンを用いる場合において、結着材としてポリフッ化ビニリデンを用いることによって、結着材としてポリアクリロニトリルを用いる場合に比べて、その正極活物質層を含む正極の柔軟性が向上すると考えられる。

実施例 6 では、上記のように、正極活物質層の結着材として、ポリフッ化ビニリデンを用いることによって、ポリフッ化ビニリデンは、結着材として用いられる材料のうちで比較的高い柔軟性を有するので、導電材として炭化タングステンを用いた正極活物質層の柔軟性を向上させることができる。これにより、導電材として炭化タングステンを用いた正極活物質層を含む正極の柔軟性を向上させることができるので、円筒型のリチウム二次電池（非水電解質電池）を作製する場合に正極を曲げる際に、正極が割れるのを抑制することができる。

また、実施例 6 および 7 では、導電材として炭化タングステンを用いるとともに、その炭化タングステンの粒子の平均粒径を  $0.2\ \mu\text{m}$  以上  $5\ \mu\text{m}$  以下（ $0.98\ \mu\text{m}$ ）にすることによって、上記実施例 2 および 3 と同様、正極活物質層の導電性の低下および導電材の化学反応に起因する容量の低下を抑制しながら、リチウム二次電池（非水電解質電池）の容量を高くすることができる。

なお、実施例 6 および 7 のその他の効果は、上記実施例 2 および 3 と同様であ



る。

なお、今回開示された実施例は、すべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は、上記した実施例の説明ではなく特許請求の範囲によって示され、さらに特許請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれる。

たとえば、上記実施例 1～7 では、本発明をリチウム二次電池に適用する例を説明したが、本発明はこれに限らず、リチウム二次電池以外の非水電解質電池にも適用可能である。

また、上記実施例 1～7 では、導電材として、金属チッ化物としてのチッ化ジルコニウム、金属炭化物としての炭化タングステン、炭化タンタルまたは炭化ジルコニウムを用いたが、本発明はこれに限らず、炭素以外のチッ化物、炭化物およびホウ化物からなるグループから選択される少なくとも 1 つの材料を導電材として用いたとしても、同様の効果を得ることができる。なお、チッ化ジルコニウム以外の金属チッ化物としては、たとえば、 $\text{NbN}$ 、 $\text{TiN}$ 、 $\text{Ti}_3\text{N}_4$ 、 $\text{VN}$ 、 $\text{Cr}_2\text{N}$ 、 $\text{Fe}_2\text{N}$ 、 $\text{Cu}_3\text{N}$ 、 $\text{GaN}$ 、 $\text{Mo}_2\text{N}$ 、 $\text{Ru}_2\text{N}$ 、 $\text{TaN}$ 、 $\text{Ta}_2\text{N}$ 、 $\text{HfN}$ 、 $\text{ThN}_2$ 、 $\text{Mo}_2\text{N}$ 、 $\text{Mn}_3\text{N}_2$ 、 $\text{Co}_3\text{N}_2$ 、 $\text{Ni}_3\text{N}_2$ 、 $\text{W}_2\text{N}$  および  $\text{Os}_2\text{N}$  からなるグループから選択される少なくとも 1 つの材料が挙げられる。上記した金属チッ化物のうち、 $\text{TiN}$ 、 $\text{Ti}_3\text{N}_4$ 、 $\text{TaN}$  および  $\text{Ta}_2\text{N}$  は、炭素の非抵抗率 ( $40 \times 10^{-6} \Omega \text{cm} \sim 70 \times 10^{-6} \Omega \text{cm}$ ) に近い比抵抗率を有するので、 $\text{TiN}$ 、 $\text{Ti}_3\text{N}_4$ 、 $\text{TaN}$  および  $\text{Ta}_2\text{N}$  を導電材として用いれば、より良好な導電性を確保することができる。なお、 $\text{TiN}$ 、 $\text{Ti}_3\text{N}_4$  の比抵抗率は、 $2.17 \times 10^{-5} \Omega \text{cm}$  であり、 $\text{TaN}$  および  $\text{Ta}_2\text{N}$  の比抵抗率は、 $2 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$  である。また、炭化タングステン、炭化タンタルおよび炭化ジルコニウム以外の金属炭化物としては、たとえば、 $\text{HfC}$ 、 $\text{B}_4\text{C}$ 、 $\text{MoC}$ 、 $\text{NbC}$  および  $\text{TiC}$  などが挙げられる。

また、上記実施例 1～7 では、炭素の比抵抗率 ( $4 \times 10^{-5} \Omega \text{cm} \sim 7 \times 10^{-5} \Omega \text{cm}$ ) に近い比抵抗率を有するチッ化ジルコニウム ( $1.36 \times 10^{-5} \Omega \text{cm}$ )、炭化タングステン ( $8 \times 10^{-5} \Omega \text{cm}$ )、炭化タンタル ( $3 \times 10^{-5} \Omega \text{cm}$ ) または炭化ジルコニウム ( $7 \times 10^{-5} \Omega \text{cm}$ ) を導電材として用いたが、本発明

はこれに限らず、正極活物質層の充填密度を高くすることが可能であれば、炭素に比べて導電性が劣る材料を導電材として用いてもよい。

また、上記実施例 1～7 では、正極活物質として、層状岩塩型のコバルト酸リチウムを用いたが、本発明はこれに限らず、コバルトおよびニッケルの少なくとも一方を含む層状岩塩型の材料であれば、層状岩塩型のコバルト酸リチウム以外の材料を正極活物質として用いてもよい。なお、コバルトおよびニッケルの少なくとも一方を含む層状岩塩型の材料としては、たとえば、 $\text{LiCo}_a\text{M}_{1-a}\text{O}_2$  ( $0 < a \leq 1$ ) で示される組成式を有するリチウムコバルト複合酸化物が挙げられる。なお、 $\text{LiCo}_a\text{M}_{1-a}\text{O}_2$  の組成式中の M は、B、Mg、Al、Ti、Mn、V、Fe、Ni、Cu、Zn、Ga、Y、Zr、Nb、Mo、In からなるグループから選択される少なくとも 1 つである。また、 $\text{LiNi}_b\text{M}_{1-b}\text{O}_2$  ( $0 < b \leq 1$ ) で示される組成式を有するリチウムニッケル複合酸化物も挙げられる。なお、 $\text{LiNi}_b\text{M}_{1-b}\text{O}_2$  の組成式中の M は、B、Mg、Al、Ti、Mn、V、Fe、Co、Cu、Zn、Ga、Y、Zr、Nb、Mo、In からなるグループから選択される少なくとも 1 つである。

また、上記実施例 1～5 では、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの混合溶媒を含む非水電解質を用いたが、本発明はこれに限らず、非水電解質電池の溶媒として使用可能であれば、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの混合溶媒以外の溶媒を用いてもよい。なお、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの混合溶媒以外の溶媒としては、たとえば、環状炭酸エステル、鎖状炭酸エステル、エステル類、環状エーテル類、鎖状エーテル類、ニトリル類およびアミド類などが挙げられる。環状炭酸エステルとしては、たとえば、プロピレンカーボネートおよびブチレンカーボネートなどが挙げられる。また、環状炭酸エステルの水素基の一部または全部がフッ素化されているものも使用可能であり、たとえば、トリフルオロプロピレンカーボネートおよびフルオロエチルカーボネートなどが挙げられる。また、鎖状炭酸エステルとしては、たとえば、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネートおよびメチルイソプロピルカーボネートなどが挙げられる。また、鎖状炭酸エステルの水素基の一部または全部がフッ素化され

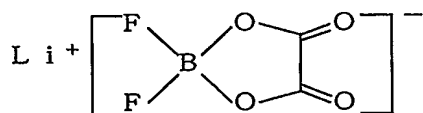
ているものも使用可能である。

また、エステル類としては、たとえば、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチルおよび $\gamma$ -ブチロラクトンなどが挙げられる。また、環状エーテル類としては、1, 3-ジオキソラン、4-メチル-1, 3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、プロピレンオキシド、1, 2-ブチレンオキシド、1, 4-ジオキサン、1, 3, 5-トリオキサン、フラン、2-メチルフラン、1, 8-シネオールおよびクラウンエーテルなどが挙げられる。鎖状エーテル類としては、たとえば、1, 2-ジメトキシエタン、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジヘキシルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、メチルフェニルエーテル、エチルフェニルエーテル、ブチルフェニルエーテル、ペンチルフェニルエーテル、メトキシトルエン、ベンジルエチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジベンジルエーテル、0-ジメトキシベンゼン、1, 2-ジエトキシエタン、1, 2-ジブトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、1, 1-ジメトキシメタン、1, 1-ジエトキシエタン、トリエチレングリコールジメチルエーテルおよびテトラエチレングリコールジメチルなどが挙げられる。また、ニトリル類としては、たとえば、アセトニトリルなどが挙げられる。また、アミド類としては、たとえば、ジメチルホルムアミドなどが挙げられる。

また、上記実施例1～5では、溶質としての六フッ化リン酸リチウムが溶解された非水電解質を用いたが、本発明はこれに限らず、六フッ化リン酸リチウム以外の溶質が溶解された非水電解質を用いてもよい。なお、六フッ化リン酸リチウム以外の溶質としては、たとえば、ジフルオロ（オキサラト）ホウ酸リチウム（以下の化1の化学式によって表わされる物質）、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_1\text{F}_{21+1}\text{SO}_2)(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)$  および  $\text{LiC}(\text{C}_p\text{F}_{2p+1}\text{SO}_2)(\text{C}_q\text{F}_{2q+1}\text{SO}_2)(\text{C}_r\text{F}_{2r+1}\text{SO}_2)$  などが挙げられる。なお、上記した組成式の1、m、p、qおよびrは、1以上の整数である。また、上記した溶質からなるグループから選択される2つ以上を組み合わせた混合物を溶質

として用いてもよい。また、上記した溶媒は、0.1 M～1.5 Mの濃度で溶媒に溶解するのが好ましい。また、上記した溶媒は、0.5 M～1.5 Mの濃度で溶媒に溶解するのがより好ましい。

化1



また、上記実施例6では、正極活物質層の結着材として、ポリフッ化ビニリデンを用いたが、本発明はこれに限らず、正極活物質層の結着材として、ポリフッ化ビニリデン以外のフッ化ポリマーを用いてもよい。ポリフッ化ビニリデン以外のフッ化ポリマーとしては、ポリテトラフルオロエチレンおよびフルオロエチレンプロピレンなどが挙げられる。また、正極活物質層の結着材として、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレンおよびフルオロエチレンプロピレンのうちの2つ以上の材料を用いてもよい。

また、上記実施例6および7では、集電体の表面および裏面の両面上に、正極活物質層としての正極合剤スラリーを塗布したが、本発明はこれに限らず、集電体の片面上にのみ、正極活物質層としての正極合剤スラリーを塗布してもよい。

また、上記実施例6および7では、円筒型のリチウム二次電池を作製する場合を想定して説明したが、本発明はこれに限らず、角型のリチウム二次電池についても同様に適用可能であり、ポリフッ化ビニリデンなどのフッ化ポリマーを正極活物質層の結着材として用いることにより、円筒型の場合と同様の柔軟性を得ることができる。

## 請求の範囲

1. 正極活物質層を含む正極（１）と、  
負極活物質層を含む負極（２）と、  
非水電解質（５）と、  
前記正極活物質層に含有され、炭素以外のチッ化物、炭化物およびホウ化物からなるグループから選択される少なくとも１つの材料からなり、平均粒径が  $0.2\ \mu\text{m}$  以上  $5\ \mu\text{m}$  以下の前記正極活物質層中に分散し易い粒子を有する導電材とを備えた、非水電解質電池。
2. 前記正極活物質層を構成する正極活物質は、層状岩塩型構造を有する、請求の範囲第１項に記載の非水電解質電池。
3. 前記層状岩塩型構造を有する正極活物質は、コバルトおよびニッケルの少なくとも一方を含む材料により構成されている、請求の範囲第２項に記載の非水電解質電池。
4. 前記導電材は、金属チッ化物を含む、請求の範囲第１項～第３項のいずれか１項に記載の非水電解質電池。
5. 前記金属チッ化物は、チッ化ジルコニウム（ $\text{ZrN}$ または $\text{Zr}_3\text{N}_2$ ）を含む、請求の範囲第４項に記載の非水電解質電池。
6. 前記導電材を構成する前記チッ化ジルコニウムは、１％以上２０％以下の含有率で前記正極活物質層中に含有されている、請求の範囲第５項に記載の非水電解質電池。
7. 前記導電材は、金属炭化物を含む、請求の範囲第１項～第３項のいずれか１項に記載の非水電解質電池。
8. 前記金属炭化物は、炭化タングステンを含む、請求の範囲第７項に記載の非水電解質電池。
9. 前記金属炭化物は、炭化タンタルを含む、請求の範囲第７項に記載の非水電解質電池。
10. 前記金属炭化物は、炭化ジルコニウムを含む、請求の範囲第７項に記載の非水電解質電池。

1 1. 前記正極活物質層に含有され、フッ化ポリマーを含む結着材をさらに備える、請求の範囲第 1 項～第 1 0 項のいずれか 1 項に記載の非水電解質電池。

1 2. 前記フッ化ポリマーは、ポリフッ化ビニリデンを含む、請求の範囲第 1 1 項に記載の非水電解質電池。

1 3. 前記正極は、円筒型または角型に形成されている、請求の範囲第 1 1 項または第 1 2 項に記載の非水電解質電池。

1 4. 正極活物質層を含む正極（1）と、  
負極活物質層を含む負極（2）と、  
非水電解質（5）と、

前記正極活物質層に含有され、炭化物からなる導電材とを備えた、非水電解質電池。

1 5. 前記正極活物質層に含有され、フッ化ポリマーを含む結着材をさらに備える、請求の範囲第 1 4 項に記載の非水電解質電池。

1 6. 前記フッ化ポリマーは、ポリフッ化ビニリデンを含む、請求の範囲第 1 5 項に記載の非水電解質電池。

1 7. 前記正極は、円筒型または角型に形成されている、請求の範囲第 1 5 項または第 1 6 項に記載の非水電解質電池。

FIG.1

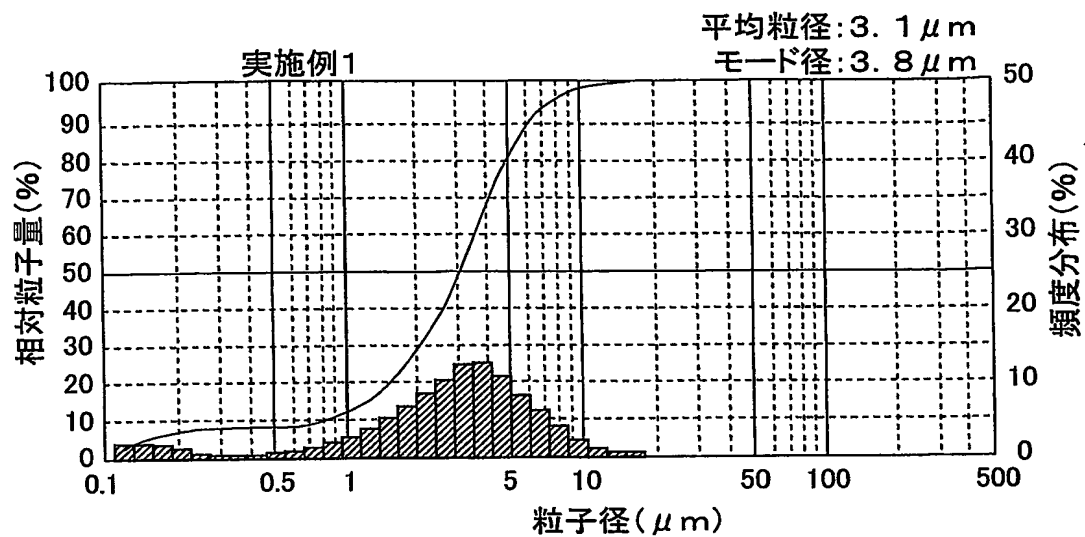


FIG.2

実施例1

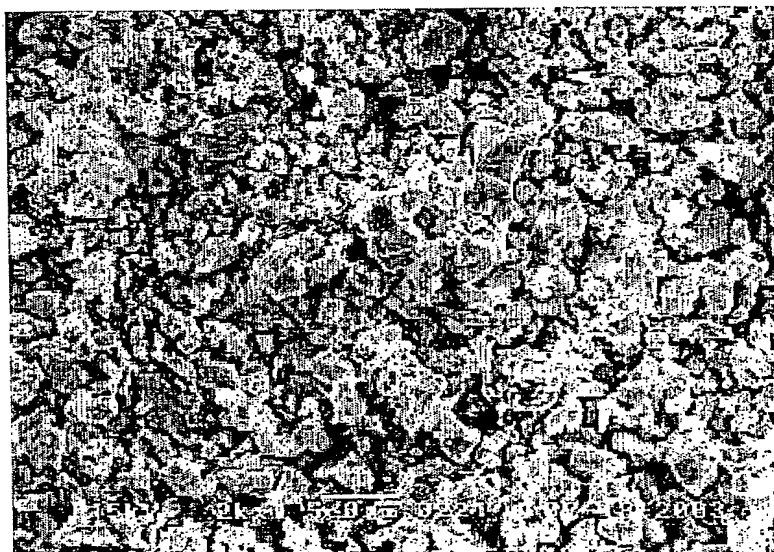


FIG.3

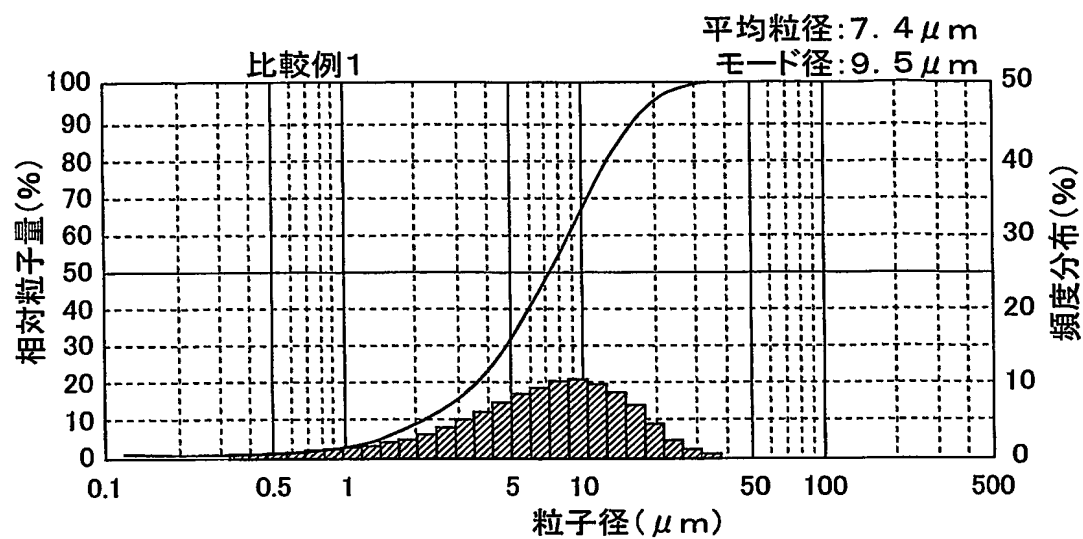


FIG.4

比較例1





FIG.5

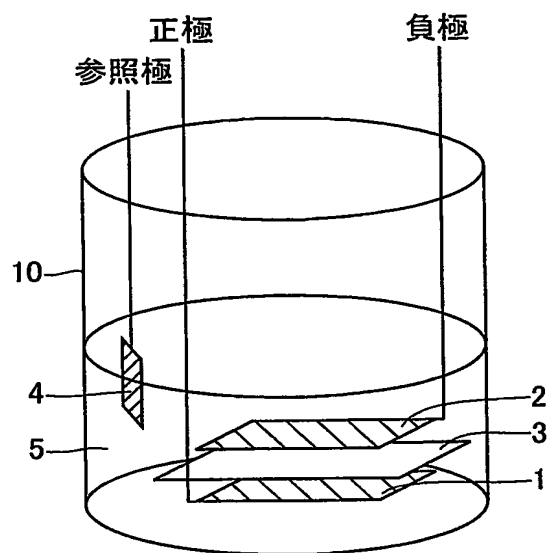


FIG.6

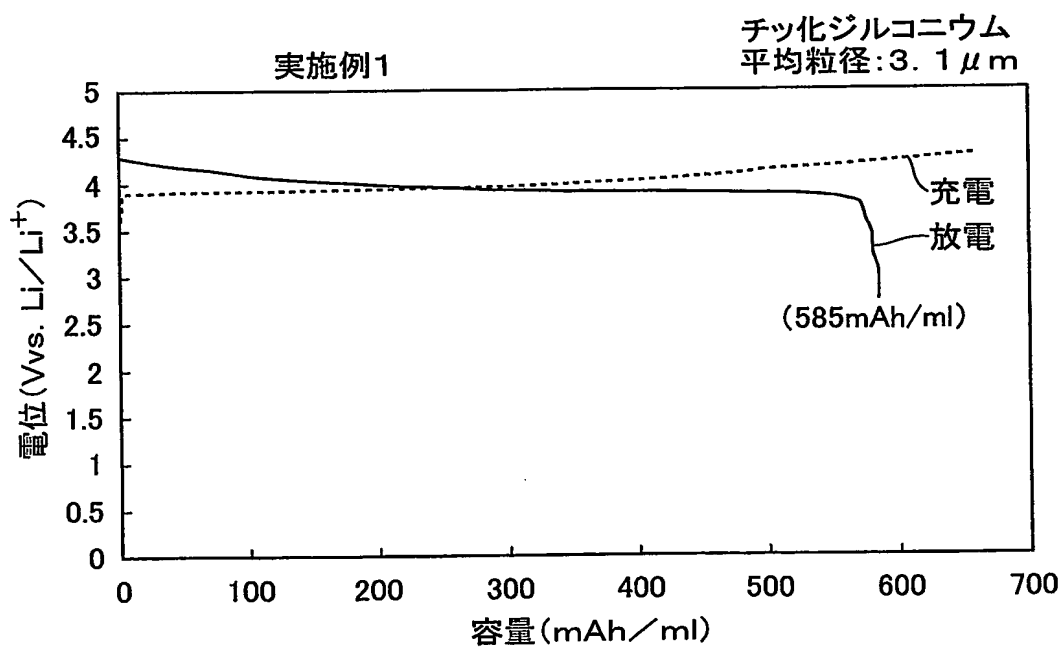


FIG.7

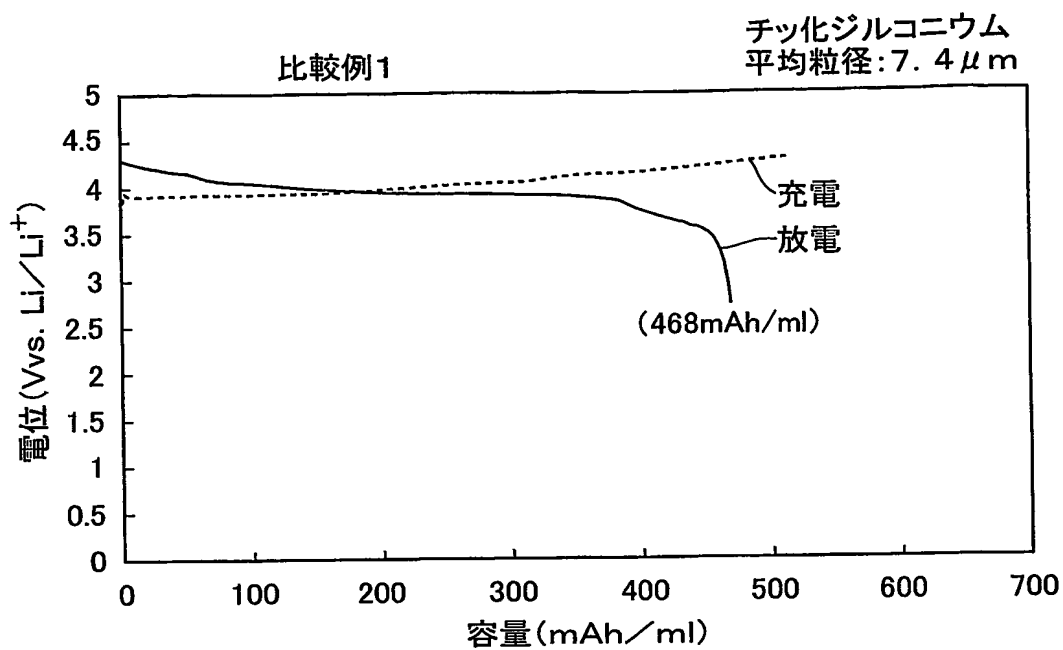


FIG.8

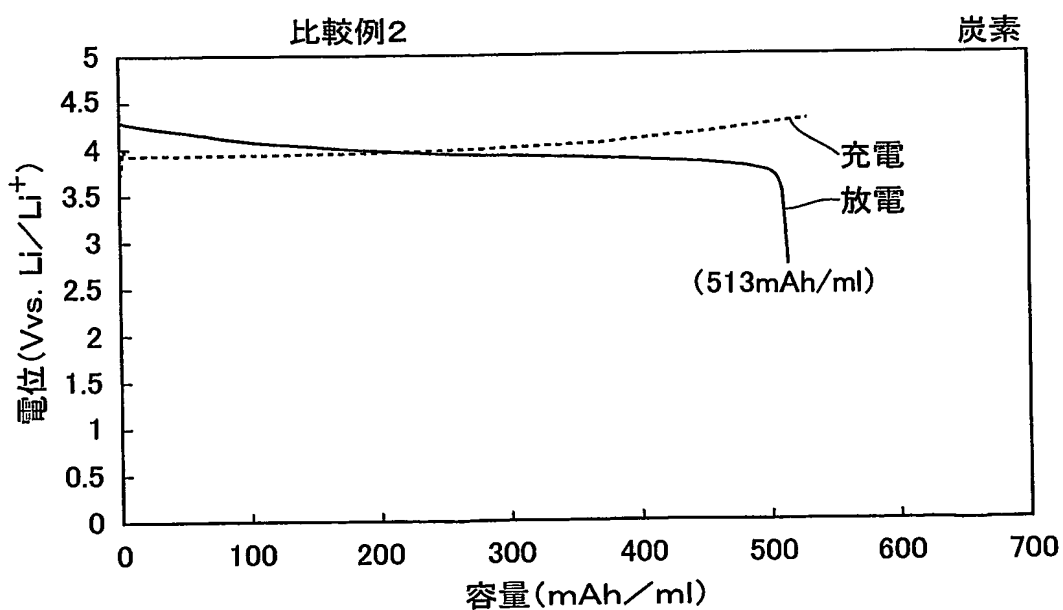


FIG.9

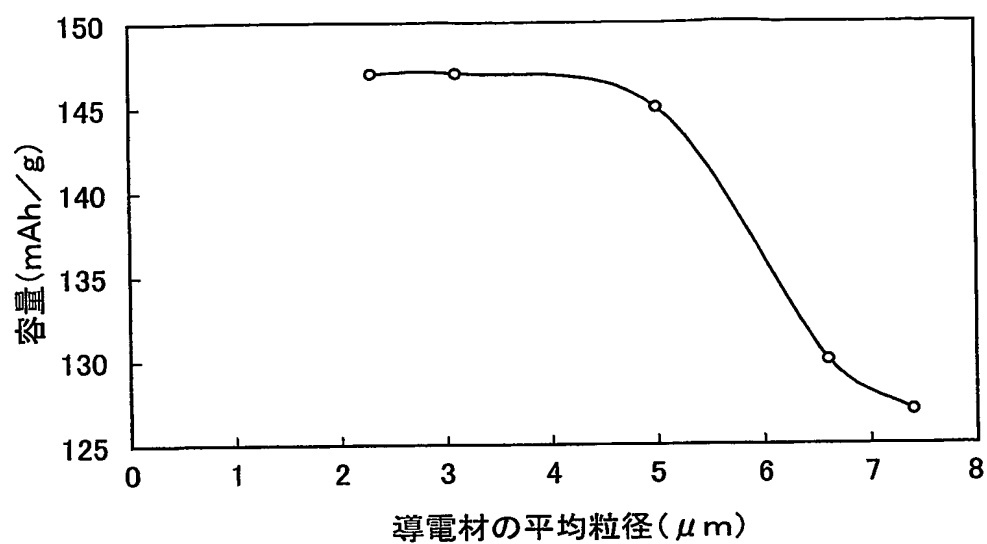


FIG.10

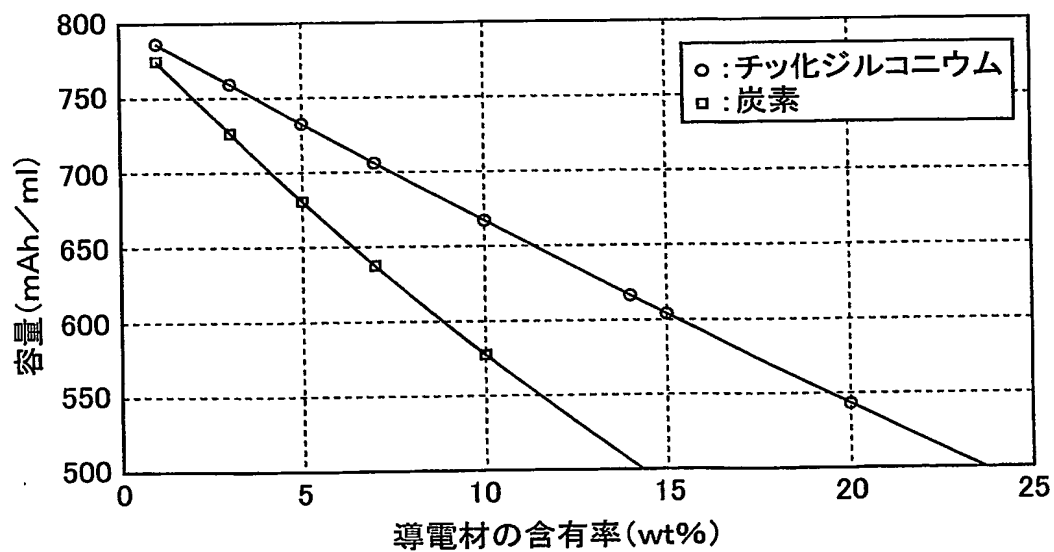


FIG.11

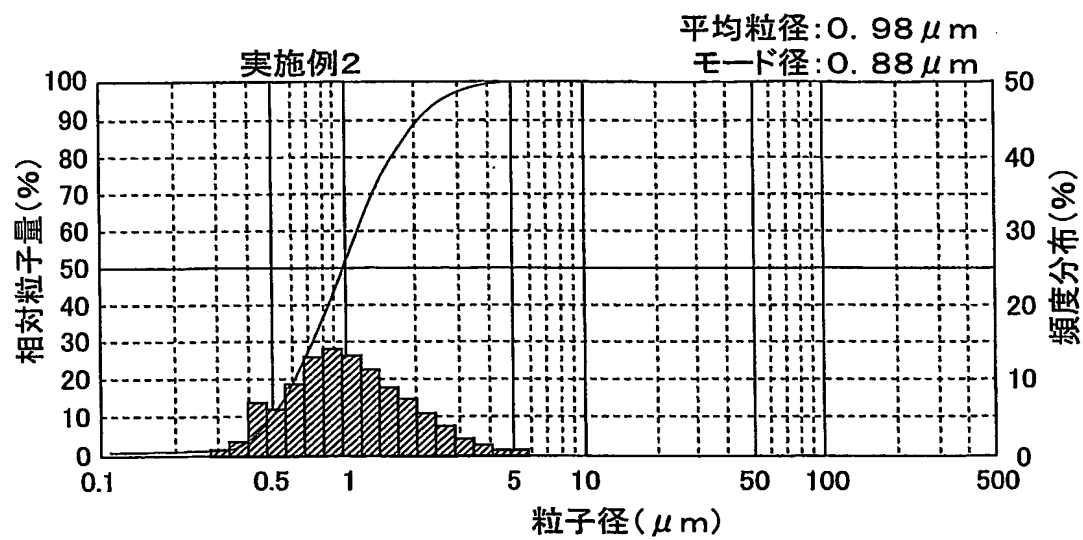


FIG.12

実施例2

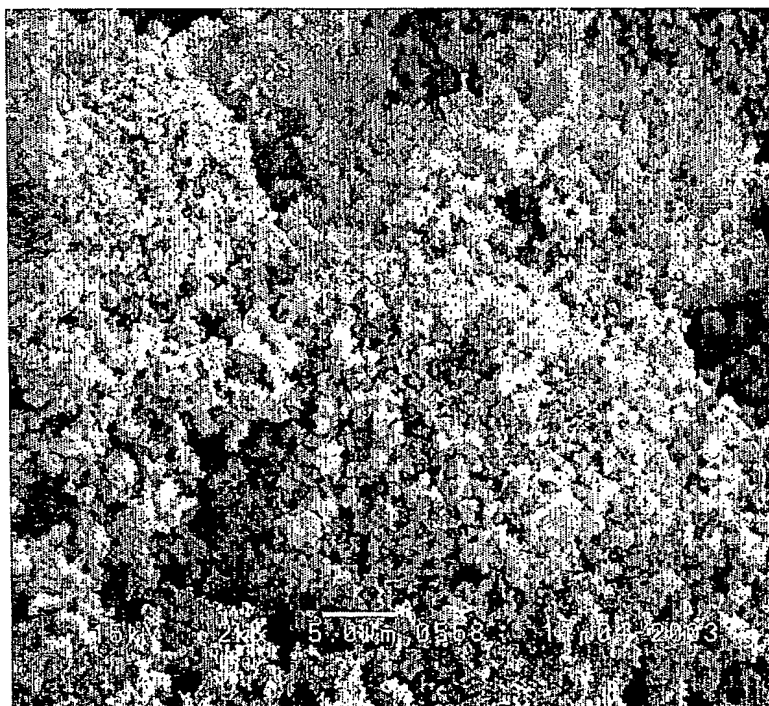


FIG.13

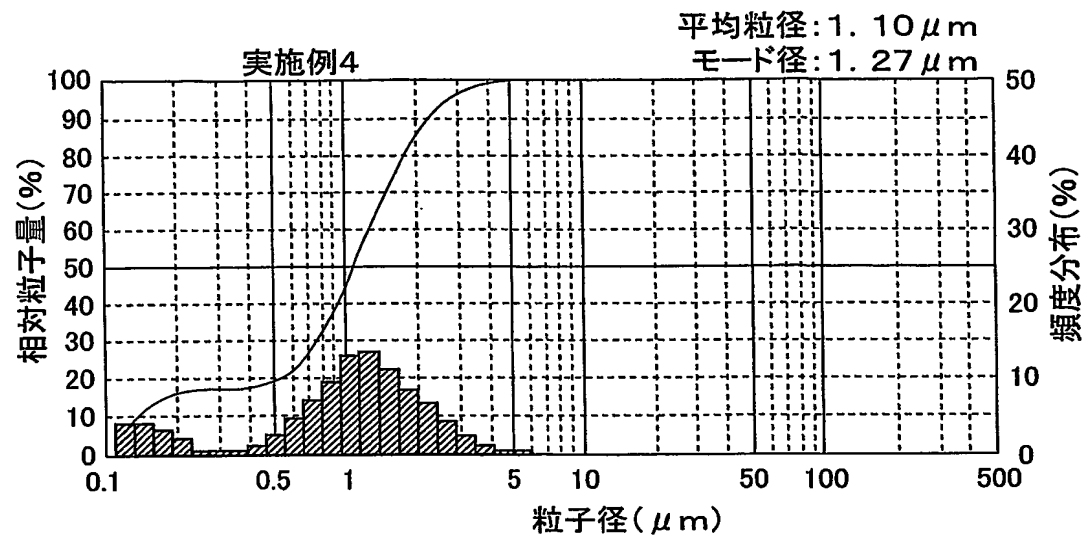


FIG.14

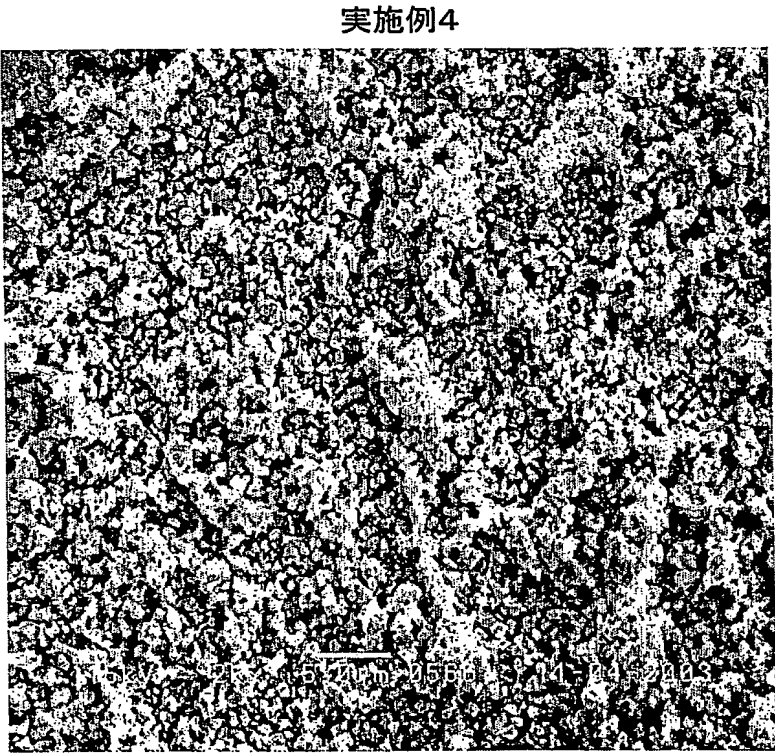


FIG.15

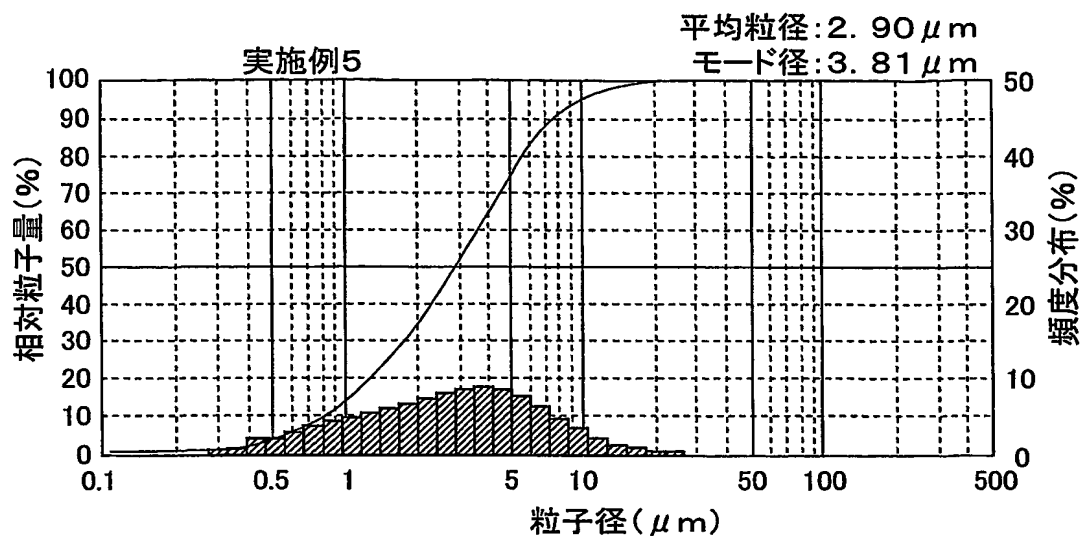


FIG.16

実施例5

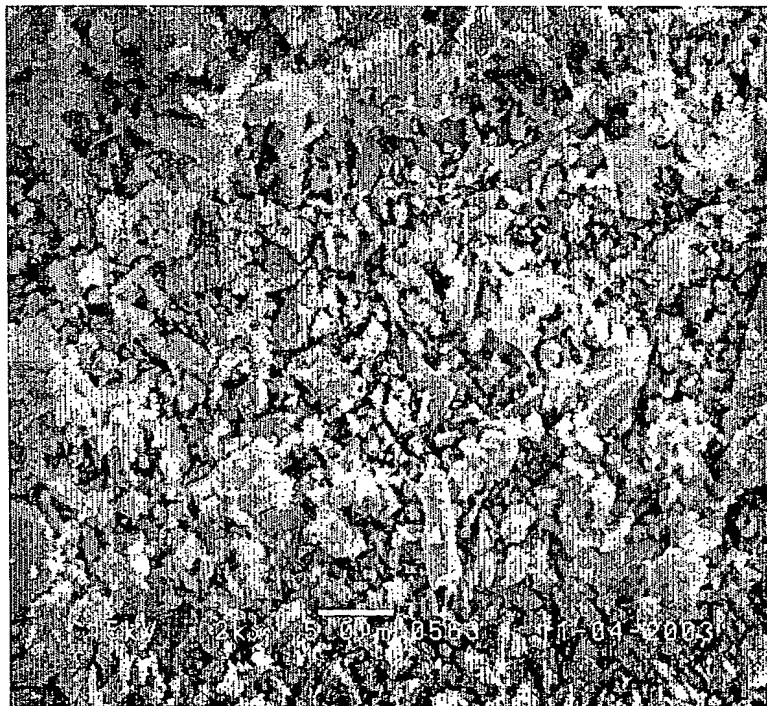


FIG.17

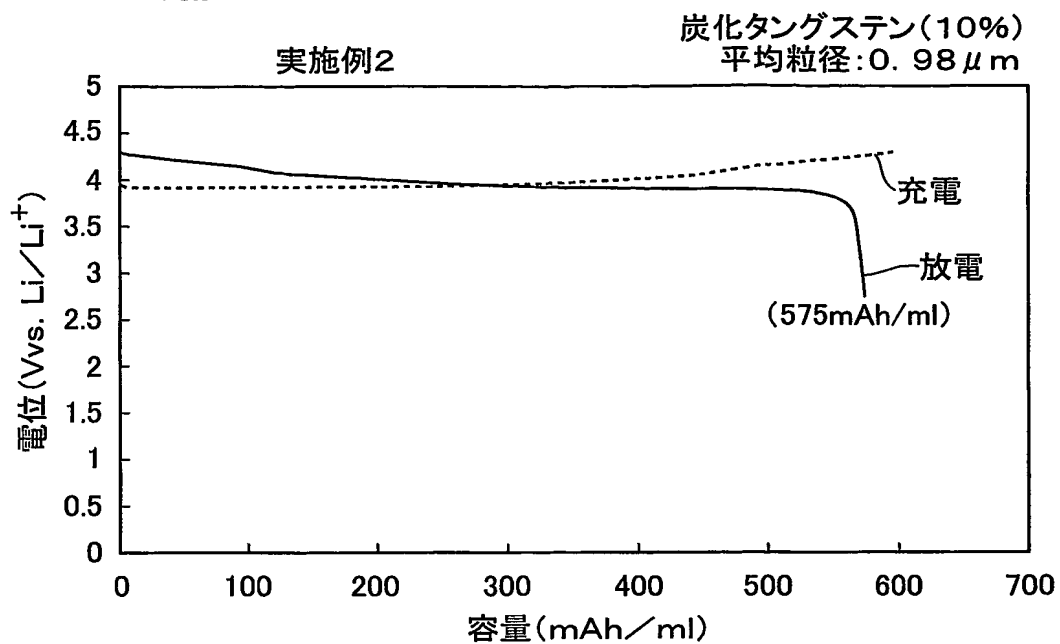


FIG.18

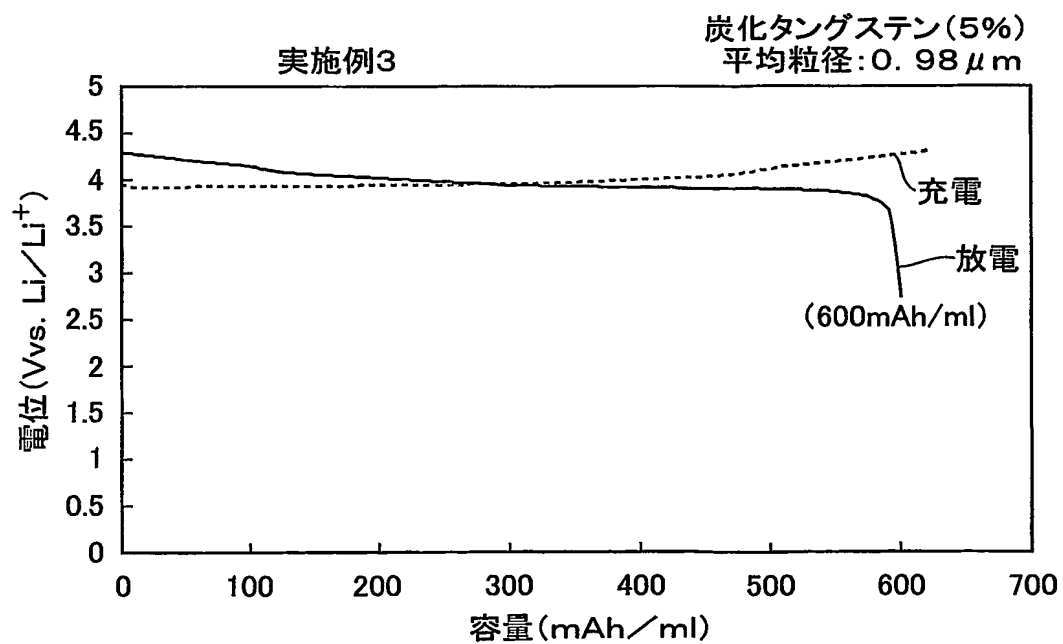


FIG.19

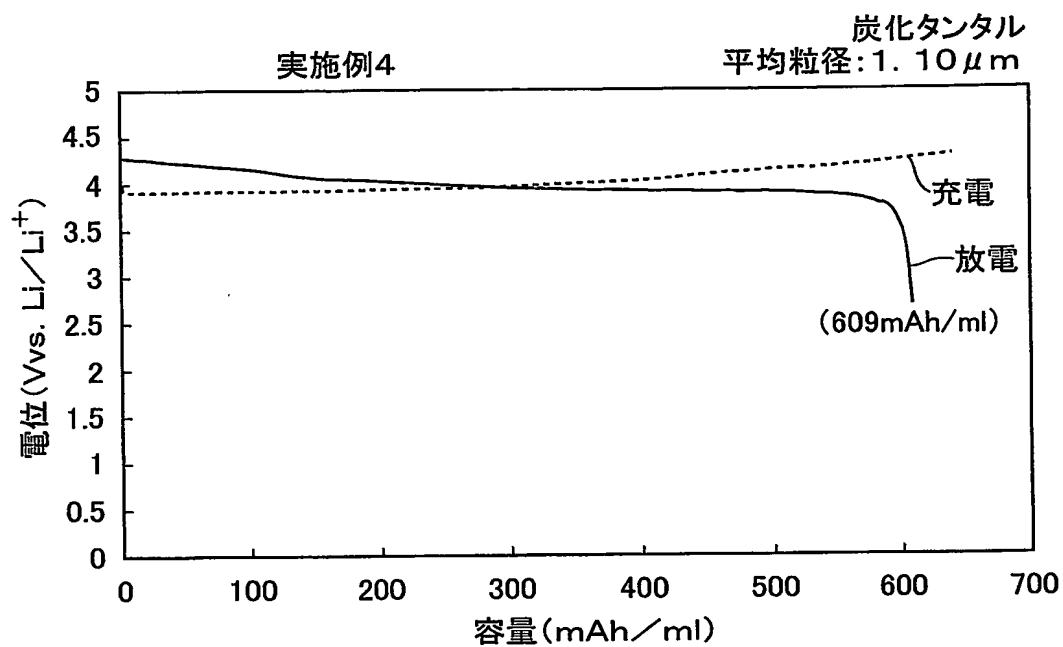


FIG.20

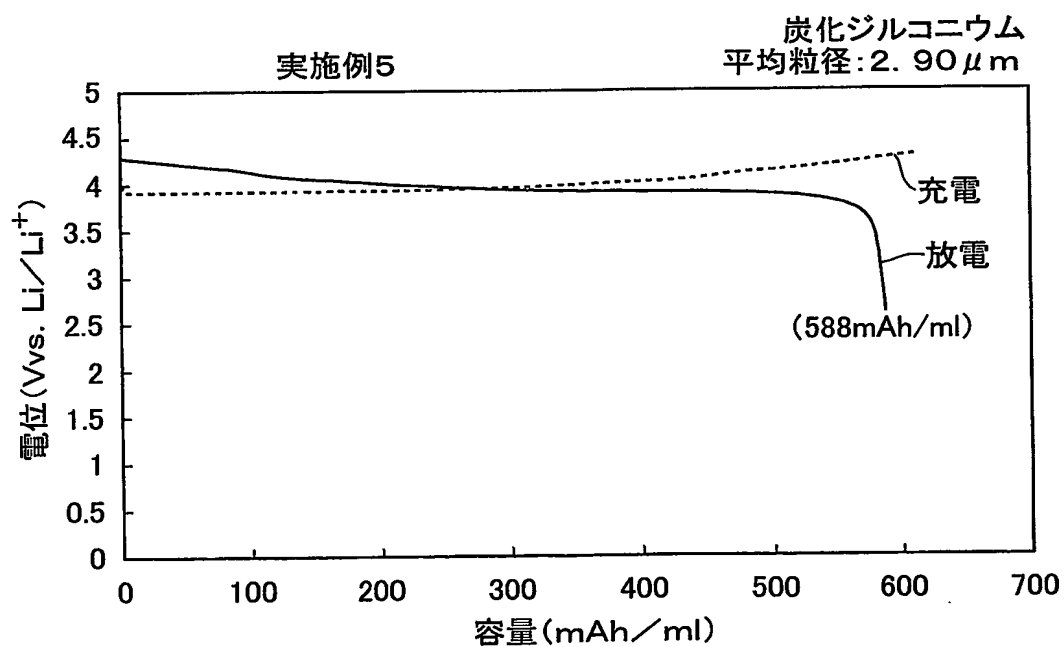




FIG.21

実施例6(円筒部材の直径:7mm)

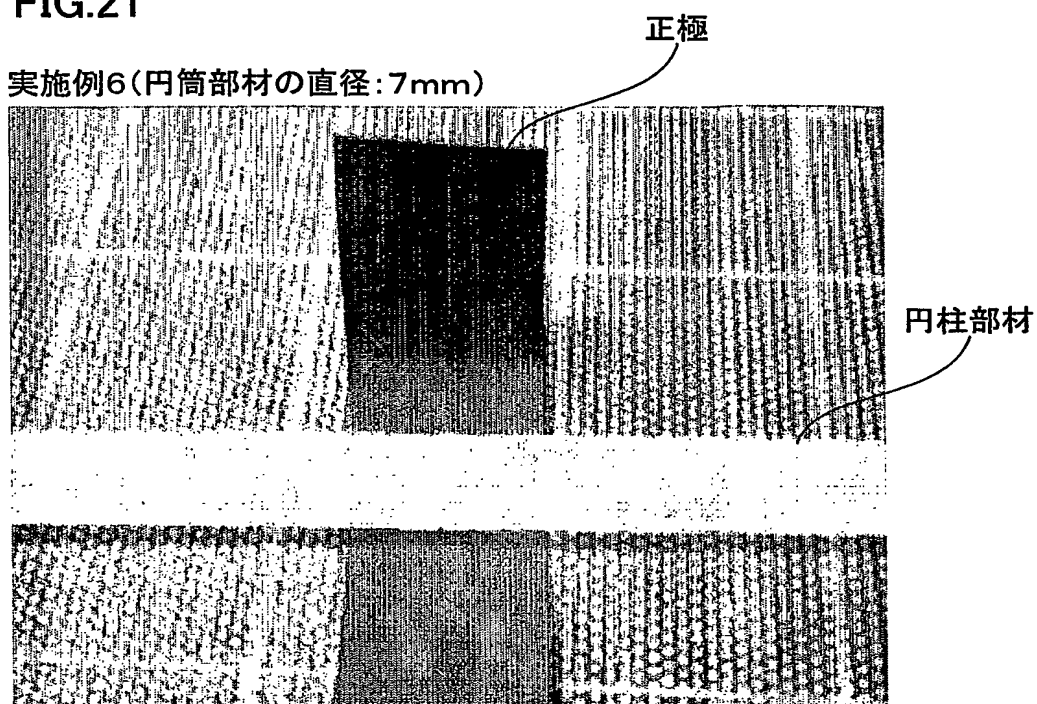


FIG.22

実施例6(円筒部材の直径:5mm)

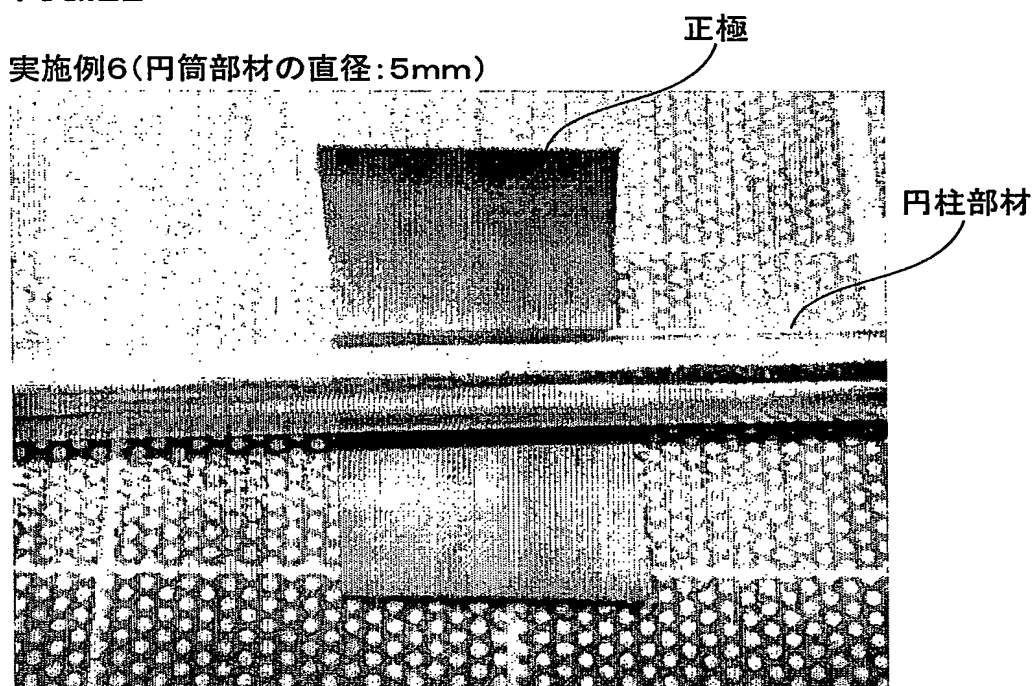


FIG.23

実施例6(円筒部材の直径:3mm)

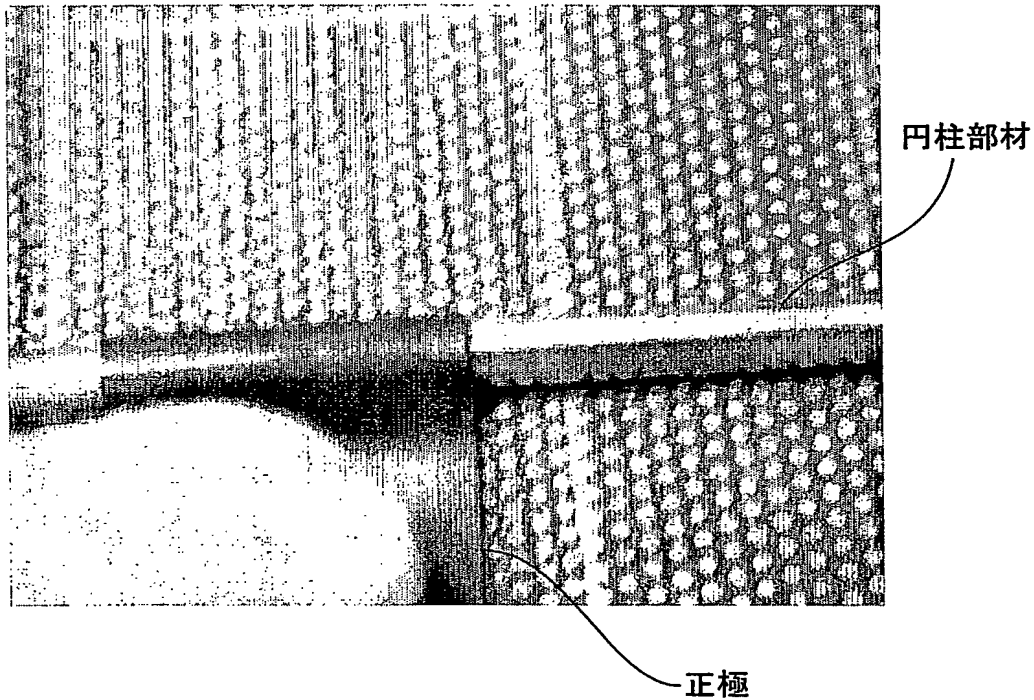


FIG.24

実施例6(円筒部材の直径:2mm)

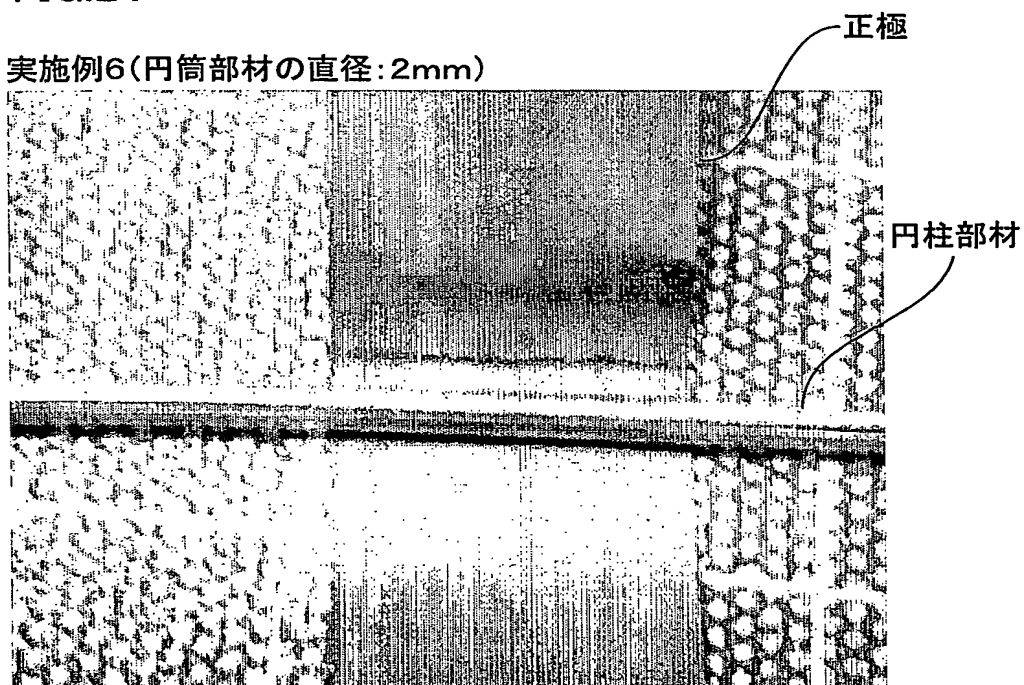


FIG.25

実施例7(円筒部材の直径:10mm)

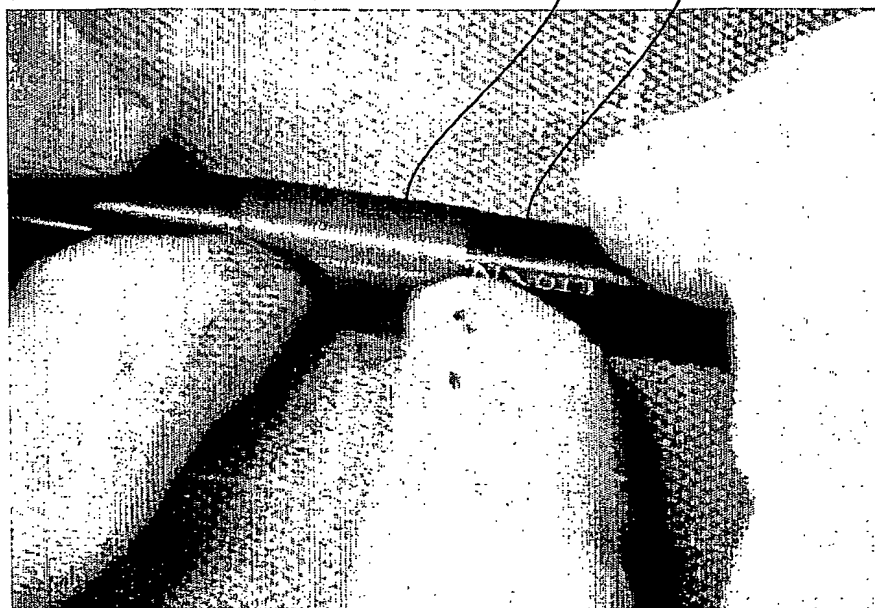


FIG.26

実施例7(円筒部材の直径:7mm)

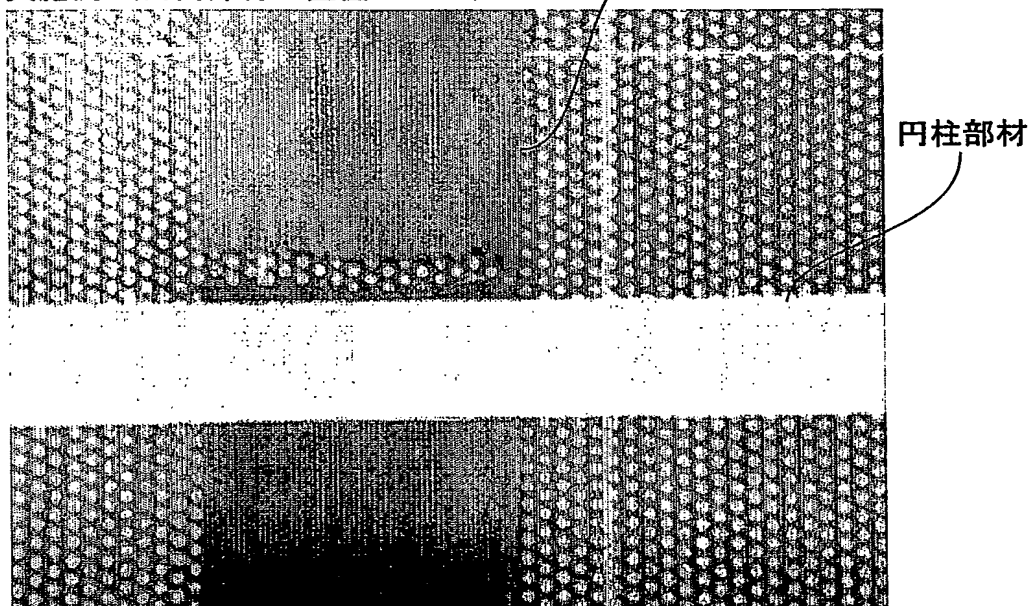


FIG.27

実施例7(円筒部材の直径:5mm)

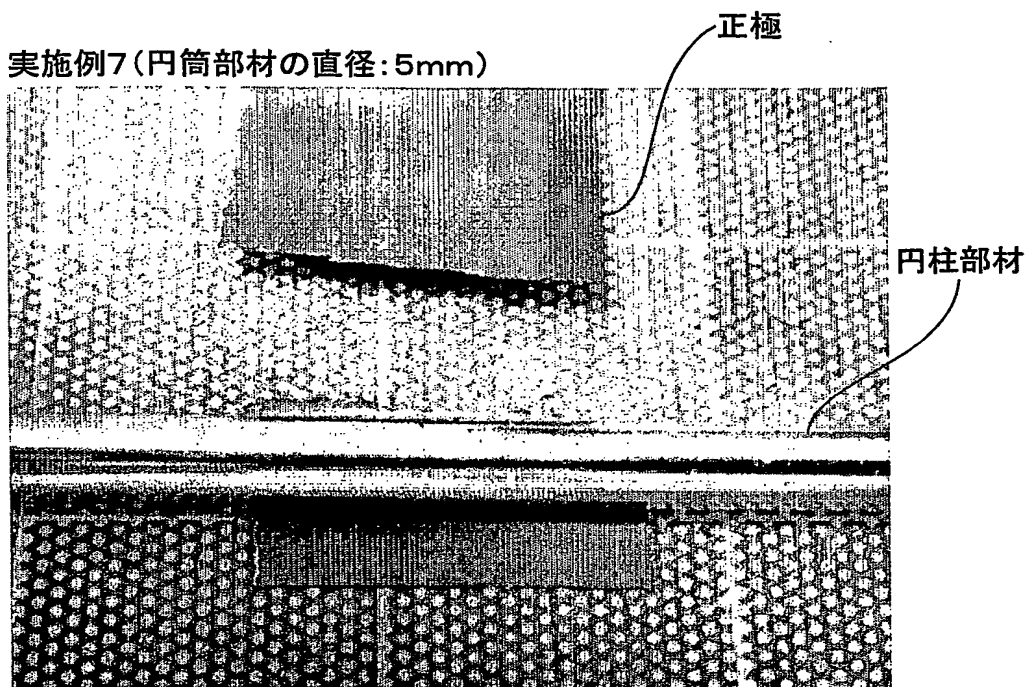
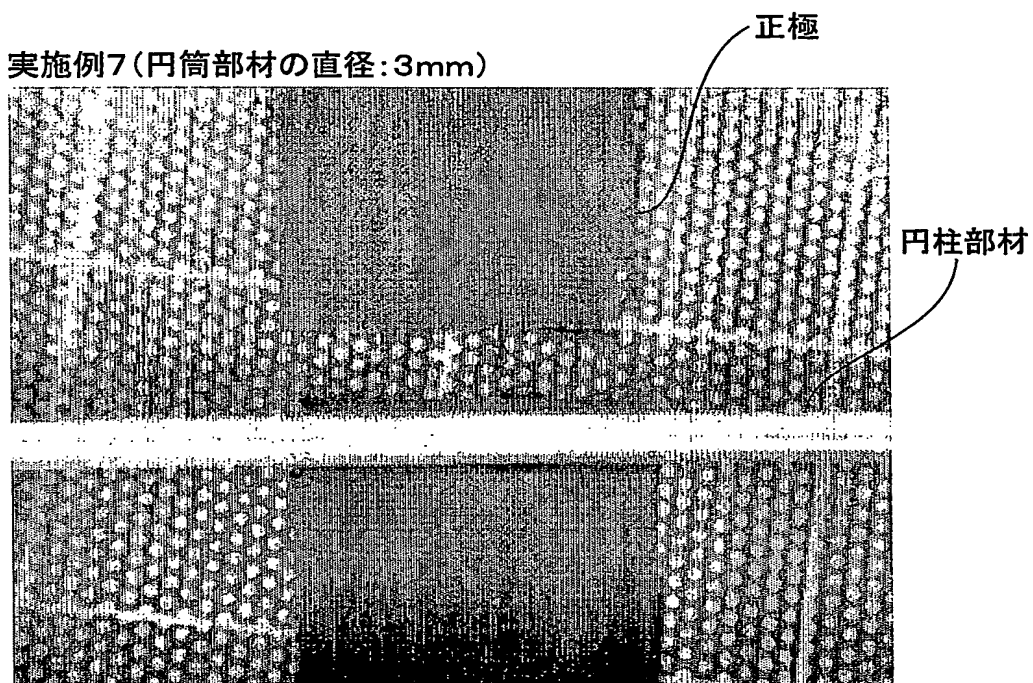


FIG.28

実施例7(円筒部材の直径:3mm)



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/011794

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> H01M4/62, H01M4/02, H01M10/40, H01M6/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H01M4/62, H01M4/02, H01M10/40, H01M6/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2003-142101 A (NEC Corp.), 16 May, 2003 (16.05.03),	1, 4-7, 11-13, 14-17
Y	Claims; Par. Nos. [0034], [0035], [0050], [0070] to [0113] & US 2003-82453 A	1-13
X	JP 9-22732 A (Toshiba Battery Co., Ltd.), 21 January, 1997 (21.01.97),	1-4, 7-9, 11-12, 14-16
Y	Claims; Par. Nos. [0012], [0014], [0023] (Family: none)	1-13

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
14 September, 2004 (14.09.04)

Date of mailing of the international search report  
28 September, 2004 (28.09.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/011794

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 5-217582 A (Sony Corp.), 27 August, 1993 (27.08.93), Claims; Par. Nos. [0010], [0018], [0021], [0026] (Family: none)	14-17 1-3, 7-9, 11-13
X Y	JP 2000-299107 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 24 October, 2000 (24.10.00), Claims; Par. Nos. [0017], [0041], [0045] (Family: none)	14-15, 17 1-11, 13
X	JP 6-302315 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 28 October, 1994 (28.10.94), Claims; Par. Nos. [0047], [0068] (Family: none)	14, 15, 17

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2004/011794

**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

See extra sheet.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/011794

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

In order for a group of inventions claimed in claims to satisfy the requirement of unity of invention, there must be "special technical features" for linking the group of inventions so as to form a single general inventive concept.

Since in the claim section claims 1 and 14 are written without quoting other claims, whether or not claims 1 and 14 satisfy the requirement of unity of invention will be studied.

As a result of study of whether or not the technical matter common to claims 1 and 14 "nonaqueous electrolyte battery comprises positive electrode (1) containing a positive electrode active material layer, negative electrode (2) containing a negative electrode active material layer, nonaqueous electrolyte (5) and a conducting material contained in the positive electrode active material layer and constituted of a carbide" can be "special technical features", it has been revealed that the technical matter is not a novel feature because it is described in the prior art reference JP 6-302315 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.) 28 October, 1994 (28.10.94), column [0047], etc. Consequently, the technical matter cannot be "special technical features".

Therefore, between claims 1 and 14, there exist no "special technical features" for linking so as to form a single general inventive concept, and it is apparent that the requirement of unity of invention is not satisfied. Thus, it appears that among a group of inventions claimed in claims 1 to 17 as well, there exist no "special technical features" for linking so as to form a single general inventive concept, thereby failing to satisfy the requirement of unity of invention.

Now, the number of grouped inventions linked with each other so as to form a single general inventive concept, claimed in the claims of this international application will be studied. It appears that at least two inventions consisting of those of claims 1-13 and claims 14-17 are involved.



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. 7 H01M4/62 H01M4/02 H01M10/40 H01M6/16

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. 7 H01M4/62 H01M4/02 H01M10/40 H01M6/16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2003-142101 A (日本電気株式会社) 2003.05.16,	1,4-7,11-13, 14-17
Y	【特許請求の範囲】、【0034】、【0035】、【0050】、【0070】～【0113】 &US 2003-82453 A	1-13
X	JP 9-22732 A (東芝電池株式会社) 1997.01.21,	1-4,7-9, 11-12,14-16
Y	【特許請求の範囲】、【0012】、【0014】、【0023】 (ファミリーなし)	1-13

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14.09.2004

国際調査報告の発送日

28.9.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

青木千歌子

4X

9351

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 5-217582 A (ソニー株式会社) 1993. 08. 27,	14-17
Y	【特許請求の範囲】 , 【0010】 , 【0018】 , 【0021】 , 【0026】 (ファミリーなし)	1-3, 7-9, 11-13
X	JP 2000-299107 A (松下電器産業株式会社) 2000. 10. 24,	14-15, 17
Y	【特許請求の範囲】 , 【0017】 , 【0041】 , 【0045】 (ファミリーなし)	1-11, 13
X	JP 6-302315 A (松下電器産業株式会社) 1994. 10. 28 【特許請求の範囲】 , 【0047】 , 【0068】 (ファミリーなし)	14, 15, 17

## 第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。  
つまり、
2. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

（特別ページに続く）

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。  
☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

請求の範囲に記載されている一群の発明が発明の単一性の要件を満たすためには、その一群の発明を単一の一般的発明概念を形成するように連関させる「特別な技術的特徴」の存在が必要である。

そして、請求の範囲において請求の範囲1と14は、他の請求の範囲を引用せずに記載されているので、請求の範囲1と14とが発明の単一性の要件を満たすかどうかについて検討する。

請求の範囲1と14に共通する技術事項である「正極活物質層を含む正極(1)と、負極活物質を含む負極(2)と、非水電解質(5)と、前記正極活物質層に含有され、炭化物からなる導電材とを備えた、非水電解質電池。」が、「特別な技術的特徴」となり得るか検討すると、先行技術文献であるJP 6-302315 A(松下電器産業株式会社)1994.10.28の【0047】等に記載されており、新規な特徴ではないから「特別な技術的特徴」とはなり得ない。

そうすると、請求の範囲1と14との間には、単一の一般的発明概念を形成するように連関させる「特別な技術的特徴」は存在せず、発明の単一性の要件を満たしていないことが明らかであるから、請求の範囲1乃至17に記載されている一群の発明の間にも、単一の一般的発明概念を形成するように連関させる「特別な技術的特徴」は存在せず、発明の単一性の要件を満たしていないと認める。

次に、この国際出願の請求の範囲に記載されている一般的発明概念を形成するように連関している発明の群の数について検討すると、少なくとも請求の範囲1-13と14-17に区分される少なくとも2つの発明が記載されていると認める。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☒ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**